

Neuere Untersuchungen zur Etard-Reaktion

von

WALTER FÖTTINGER

aus Hilpoltstein/Mfr.

1960

Neuere Untersuchungen zur
Etard-Reaktion

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
W a l t e r F ö t t i n g e r
aus Hilpoltstein



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Hermann Schildknecht, möchte ich aufrichtig dafür danken, daß er mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir bei deren Durchführung jederzeit großzügig mit Rat und Tat zur Seite stand.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Privatdozent Dr. H. Schildknecht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Diese Arbeit wurde im Institut für organische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen in der
Zeit vom 1. Juli 1958 bis zum 28. Februar 1960 ausge-
führt.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

	Seite
Zusammenfassung	1
1.Theoretischer Teil	2
11.Einleitung	2
12.Darstellung neuer Chromylverbindungen	5
121.Allgemeines	5
122.Chromylacetat	6
123.Chromylbenzoat	7
124.Chromyltrichloracetat	8
125.Umsetzung von Chromtrioxyd mit Phthalsäure- anhydrid und Bernsteinsäureanhydrid	10
126.Reaktion von Chromtrioxyd mit Dekachlordiäthyläther	10
13.Oxydation organischer Substanzen mit Chromylverbindungen (Etard-Reaktion)	12
131.Oxydation mit Chromyltrichloracetat	13
1311.Cycloolefine	14
1312.Aromaten	22
1313.Gesättigte Kohlenwasserstoffe	23
132.Oxydation mit Chromylbenzoat	24
133.Oxydation mit Chromylacetat	25
134.Oxydation von Inden mit Chromsäure-tert.- butylester nach Oppenauer-Oberrauch	26
14.Die Theorie der Etard-Reaktion und ihrer erweiterten Formen	29
141.Allgemeines	29
142.Der Mechanismus der Etard-Reaktion mit Olefinen	33
143.Die Struktur der Etard-Komplexe	42
144.Die Oppenauer-Oberrauch-Oxydation	49

	Seite
2. Experimenteller Teil	55
21. Darstellung neuer Chromylverbindungen	55
211. Chromyltrichloracetat	55
212. Chromylbenzoat	57
213. Chromylacetat	58
22. Oxydation mit Chromylverbindungen	59
221. Oxydation mit Chromyltrichloracetat	59
2211. Cycloolefine	59
22111. Oxydation von Cycloocten	62
22112. Oxydation von Cyclohepten	65
22113. Oxydation von Cyclohexen	68
22114. Oxydation von Cyclopenten	71
22115. Oxydation von Cyclohexen in CCl_4 , Auf- arbeitung durch Wasserdampfdestillation	73
22116. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 , Auf- arbeitung durch Wasserdampfdestillation	75
22117. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 , Auf- arbeitung mit Aceton/Petroläther	77
22118. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 /Aceton, Aufarbeitung mit Aceton/Petroläther	79
22119. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 /Dioxan, Aufarbeitung mit Petroläther	81
2212. Aromaten	83
2213. Gesättigte Kohlenwasserstoffe	86
222. Oxydation mit Chromylbenzoat	87
223. Oxydation mit Chromylacetat	89
224. Oxydation von Inden mit Chromsäure-tert.-butylester	91
Literaturverzeichnis	98

Z U S A M M E N F A S S U N G

Chromylverbindungen mit organischen Säureresten lassen sich durch Umsetzung von Chromtrioxyd mit dem entsprechenden Säureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff darstellen. Wir stellten auf diese Weise das Acetat, das Benzoat und das Trichloracetat her. Die beiden letztgenannten Verbindungen waren bislang noch nicht bekannt.

Während Chromylacetat und -benzoat auch in Lösung sehr zersetzlich sind, ist die tiefrote Tetrachlorkohlenstofflösung des Chromyltrichloracetats stabil. Dieses stellt ein neues Oxydationsmittel für die Etard-Reaktion dar. So werden Toluol zu Benzaldehyd und Cyclohexan zu Cyclohexanon oxydiert.

Bei der Umsetzung mit aliphatischen Olefinen ergab sich jedoch in der Wirkungsweise gegenüber dem bekannten Chromylchlorid ein wesentlicher Unterschied. Dieses reagiert unter Bildung von Chlorhydrinen, das Chromyltrichloracetat aber gibt unter Spaltung der Doppelbindung Aldehyde. Wir nutzten diese Beobachtung, um eine präparative Methode zur Darstellung von Dialdehyden aus Cycloolefinen zu entwickeln. Als Nebenprodukte können bei der genannten Reaktion Epoxyde und Trans-diole auftreten, die zur Aufklärung der Reaktionsweise beigetragen haben.

Damit und durch eine eingehende theoretische Untersuchung über den Mechanismus der Etard-Reaktion ließen sich die neue Reaktion und die Struktur der bei ihr auftretenden Chromkomplexe deuten.

Auch der Oxydation aktivierter Methylengruppen mittels Chromsäure-tert.-butylester nach Oppenauer-Oberrauch liegt dieser Mechanismus zugrunde. Wir konnten dies anhand der bei der Oxydation des Indens auftretenden Reaktionsprodukte zeigen.

1. THEORETISCHER TEIL

11. EINLEITUNG

Während die Verwendung komplexer Reduktionsmittel in der organischen Chemie heute eine große Rolle spielt und zum unentbehrlichen Rüstzeug des Chemikers gehört, ist über die Wirkung komplexer Oxydationsmittel noch sehr wenig bekannt. Untersuchungen über die selektive Oxydation mit Hilfe von Komplexverbindungen sind in neuerer Zeit meist nur in speziell gelagerten Fällen vorgenommen worden, und die Arbeiten der frühen Forscher sind nach heutigen Begriffen oft wenig zuverlässig und verlangen nach einer Überprüfung. Dies läßt sich deutlich an dem Beispiel der ETARDschen Reaktion zeigen:

Die klassische ETARD-Reaktion ist die Addition von Chromylchlorid an Substanzen, die ein oder mehrere Wasserstoffatome tragen. Der so gebildete, isolierbare Chrom-Oxydationskomplex wird dann hydrolytisch gespalten und liefert so Aldehyde, Ketone und Chinone. Ein typisches Beispiel ist die Bildung von Benzaldehyd aus Toluol. An Stelle von Chromylchlorid können auch andere Chromylverbindungen Verwendung finden.

ALEXANDER LEON ETARD (1852 - 1918) war kaum fünfundzwanzig Jahre alt, als er die Verwendung von Chromylchlorid für die Darstellung von Benzaldehyd aus Toluol beschrieb. Weitere Veröffentlichungen über die Reaktion, die dann seinen Namen tragen sollte, erschienen in rascher Folge. Bereits im dreißigsten Lebensjahr hatte Etard seine Arbeiten über dieses Gebiet abgeschlossen.

Obwohl Etard (und seine frühen Nachfolger) seine Versuche genau beschrieb, sind seine Veröffentlichungen heute meist nur noch von geringem Wert. Dies ist vor allem auf die mangelnde Kenntnis der organischen Strukturformeln in der damaligen Zeit zurückzuführen. So beschrieb Etard beispielsweise p-Nitrobenzoesäure als Nitrotoluchinon.

Andere Forscher setzten die Untersuchungen fort, aber bis in jüngste Zeit gab das Buch von ROHDE ¹⁾ aus dem Jahre 1901 die einzige zusammenfassende Übersicht über das Gebiet.

Nachdem es in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts ziemlich still um die Etard-Reaktion geworden war -die Verwendung von Chromylchlorid als Oxydationsmittel wird nur sehr sporadisch in der Literatur beschrieben- hat sie im Zuge der intensiven Erforschung der Reaktionsmechanismen, die als Folge der Fortschritte der Elektronentheorie in der organischen Chemie einsetzte, wieder zunehmendes Interesse gefunden.

Vor allem ist die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen und Olefinen mit Chromsäure und Chromylchlorid Gegenstand vieler Untersuchungen geworden. ^{2,3)}

Im Jahre 1958 erschien erstmals wieder eine zusammenfassende Übersicht über die Chemie der Chromylverbindungen von HARTFORD und DARRIN. ⁴⁾

Es muß jedoch betont werden, daß der Reaktionsverlauf noch ebenso wenig geklärt ist wie die Struktur des Oxydationskomplexes. Auch die praktische Durchführung der Reaktion bot bis jetzt manche Schwierigkeiten.

Das prägnanteste Urteil findet sich in der 1954 erschienenen 4. Auflage des Handbuches von HOUBEN-WEYL ⁵⁾:

"Der Reaktionsverlauf ist ebenso wenig aufgeklärt wie die Struktur der Komplexverbindungen, die zweifellos uneinheitlich sind ...

Das Literaturstudium über die Etardsche Reaktion läßt deutlich erkennen, daß die älteren Angaben wenig zuverlässig sind und einer Überarbeitung bedürfen."

Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung über einige Probleme der Etard-Reaktion war der Versuch, aus Inden (I) durch direkte Oxydation nach OPPENAUER-OBERRAUCH ⁶⁾ das ungesättigte Keton Indenon (II) zu erhalten:



Zwar gelang es nicht, das äußerst polymerisationsfreudige Indenon zu isolieren - es wurden stets in ungefähr 90-prozentiger Ausbeute braune Harze erhalten - doch entstand infolge von Nebenreaktionen ein sehr interessantes Stoffgemisch, dessen Aufklärung Anlaß zu fruchtbaren theoretischen Überlegungen gab.

Die Oxydation nach OPPENAUER-OBERRAUCH dient vorzugsweise zur Darstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen. Als oxydierendes Agens dient hierbei eine Lösung von Chromsäure-tert.-Butylester in Tetrachlorkohlenstoff. Das Reaktionsprodukt scheidet sich wie bei der Etard-Reaktion als brauner Chromkomplex ab, der nachträglich hydrolysiert werden muß.

Die Oxydation aktivierter Methylengruppen zu Ketonen läßt sich durch Zusatz von Essigsäure und Essigsäureanhydrid zu der Butylchromatlösung erreichen.

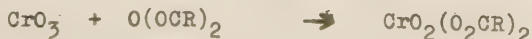
Diese Variante fand bei der hier beschriebenen Oxydation des Indens Verwendung.

Es ließ sich nun zeigen, daß die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte durchweg den schon bekannten Reaktionswegen der Etard-Reaktion entsprach. Diese Erkenntnis wiederum führte zu der Überlegung, ob hier nicht das eigentlich oxydierende Agens eine wirkliche Chromylverbindung sei, nämlich ein durch Umsetzung des Butylchromats mit Essigsäureanhydrid entstandenes Chromylacetat.

Das zu diesem Zeitpunkt noch nicht beschriebene Chromylacetat ließ sich auch tatsächlich aus Chromtrioxyd und Essigsäureanhydrid in Form einer tiefroten, äußerst zersetzlichen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff darstellen.

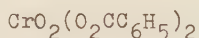
Als Bestätigung dieser Untersuchungen erschien fast zur gleichen Zeit eine Veröffentlichung von KRAUSS ⁷⁾, der die genannte Verbindung auf dem gleichen Weg erhalten und in Form tiefroter Kristalle isoliert hatte.

Da das Chromylacetat sehr zersetzlich ist und sich daher für praktische Zwecke schwer anwenden läßt, suchten wir nach dem gleichen Reaktionsschema auch andere, beständigere Chromylverbindungen darzustellen:

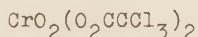


Dies gelang auch tatsächlich.

Nur wenig beständiger als das Chromylacetat erwies sich das Chromylbenzoat:



Den entscheidenden Fortschritt jedoch brachte die Entdeckung des Chromyltrichloracetats:



Es ist in CCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur völlig haltbar und wird auch beim Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs kaum zersetzt. Auf der Untersuchung der Reaktionen des Chromyltrichloracetats und der theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse lag das Hauptgewicht dieser Arbeit.

Zunächst sei auf die Darstellung der neuen Chromylverbindungen näher eingegangen.

12. DIE DARSTELLUNG NEUER CHROMYLVERBINDUNGEN

121. Allgemeines

Als Chromylverbindungen bezeichnet man Substanzen mit der allgemeinen Formel



wobei X einen einwertigen Säurerest bedeutet.

Sie sind meist flüchtige Flüssigkeiten, seltener bilden sie niedrigschmelzende Kristalle.

Es sind Verbindungen wenig polarer, nicht salzartiger Struktur.

Die folgenden Chromylverbindungen sind bis jetzt beschrieben:

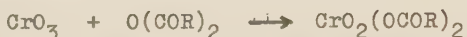
Außer dem bereits mehrfach erwähnten, am längsten bekannten Chromylchlorid das Fluorid und das Bromid, sowie das Nitrat ⁴⁾ und das Perchlorat ⁸⁾.

Nicht in Substanz, sondern wegen ihrer Zersetzlichkeit nur in Lösung darstellbar sind weiterhin das Cyanat und das Rhodanid ⁴⁾.

Schließlich wurde in jüngster Zeit, gleichzeitig mit unseren eigenen Untersuchungen, das Chromylacetat beschrieben ⁷⁾.

Die Darstellung von Chromylverbindungen mit organischen Säureresten:

Die Chromylverbindungen mit organischen Säureresten kann man auch als gemischte Anhydride der jeweiligen organischen Säure mit der hypothetischen Chromsäure H_2CrO_4 auffassen. Man stellt sie daher aus dem Chromsäureanhydrid CrO_3 und organischen Säureanhydriden dar:



Treibende Kraft der Reaktion ist das Bestreben des sechswertigen Chroms, die Koordinationszahl 4 zu erreichen.

Diese allgemeine Bildungsweise erfährt jedoch in der Praxis eine weitgehende Einschränkung dadurch, daß nur solche organischen Säuren in Frage kommen, deren Reste gegen sechswertiges Chrom beständig sind.

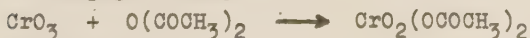
So gelang es uns beispielsweise nicht, mit Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid eine Chromylverbindung zu erhalten. Das schon erwähnte Chromylacetat ist selbst in Lösung eine sehr zersetzliche Substanz. Nur wenig beständiger ist das von uns erstmals dargestellte Chromylbenzoat.

Da die Zersetzlichkeit der beiden eben genannten Verbindungen auf der Oxydationsempfindlichkeit ihrer Methyl- bzw. Phenylgruppen beruht, so mußte deren Ersatz durch die gegen Chromsäure resistente CCl_3 -Gruppe zu einer beständigeren Chromylverbindung führen. Tatsächlich erhielten wir aus Trichloressigsäureanhydrid und Chromtrioxyd das in Lösung äußerst stabile Chromyltrichloracetat.

Im folgenden sei nun über Darstellung und Eigenschaften der neuen Chromylverbindungen genauer berichtet:

122. Chromylacetat

Bildungsgleichung:



Darstellung:

Man suspendiert feingepulvertes Chromtrioxyd in der 5-10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff. Dann gibt man die äquimolekulare Menge Acetanhydrid zu und schüttelt unter Feuchtigkeits-

ausschluß so lange, bis das CrO_3 unter Bildung einer tiefroten Flüssigkeit vollständig in Lösung gegangen ist.

Die Reaktion verläuft unter deutlicher Wärmeentwicklung.

Da das Chromylacetat sich besonders in der Hitze rasch zersetzt, empfiehlt es sich, das Essigsäureanhydrid portionsweise zuzugeben und gut zu kühlen. Die Reaktionstemperatur soll $30-40^\circ$ nicht überschreiten.

Chromylacetat läßt sich außerdem auch ohne Lösungsmittel direkt aus Chromtrioxyd und Acetanhydrid darstellen. Die Reaktion ist dann aber so heftig, daß stets teilweise Zersetzung des gebildeten Chromylacetats eintritt, auch wenn man in kleinen Ansätzen arbeitet.

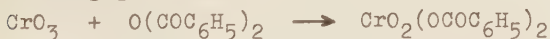
Eigenschaften:

Die auf die beschriebene Weise erhaltene Lösung von Chromylacetat in CCl_4 ist instabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur im Verlaufe von ein bis zwei Wochen vollständig unter Abscheidung eines braunflockigen - vielleicht polymeren - Chromylacetat-Autokomplexes. Dieser stellt in trockenem Zustand ein dunkelbraunes, hygroskopisches Pulver dar, das sich in Wasser glatt unter Bildung von Chromsäure und Essigsäure auflöst.

Beim Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs (76°C) zersetzt sich eine 1-molare Lösung innerhalb von 5 Stunden fast quantitativ.

123. Chromylbenzoat

Bildungsgleichung:



Darstellung:

Im Reagenzglasversuch ließ sich die Chromylbenzoatlösung durch Kochen einer Lösung von Benzoesäureanhydrid in CCl_4 mit feingepulvertem CrO_3 als tiefrote Flüssigkeit ohne merkliche Zersetzung darstellen.

In einem Großversuch hingegen (je 0,5 Chromtrioxyd und Benzoesäureanhydrid in 300 ml CCl_4) setzte beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbad eine heftige Reaktion ein, die nur durch kräftige Außenkühlung mit kaltem Wasser in Zaum gehalten werden konnte. Nach ihrem Aufhören hatte sich eine braunschwarze Masse gebildet, der Autokomplex des Chromylbenzoats.

Weitere Versuche zeigten, daß man die Chromylbenzoatlösung nicht über 50°C erwärmen darf, da sonst eine sehr schnelle Zersetzungsreaktion statthat.

Andererseits setzt sich das feingepulverte Chromtrioxyd bei Raumtemperatur nur sehr träge mit Benzoesäureanhydrid um. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, bei einer Temperatur von 40-45°C zu arbeiten und kräftig zu rühren. Unter diesen Bedingungen geht das Chromtrioxyd in 2-3 Stunden in Lösung. Die so erhaltene tiefrote Chromylbenzoatlösung muß dann sofort auf Raumtemperatur gekühlt werden und wird zweckmäßigerweise gleich verwendet.

Damit die Reaktion auf jeden Fall unter Kontrolle bleibt, empfiehlt es sich, nur in kleinen Ansätzen zu arbeiten.

Ansätze von 0,15 Mol in 300 ml CCl_4 (entsprechend einer 0,5-molaren Lösung) haben sich bewährt.

Eigenschaften:

Die auf die beschriebene Weise erhaltene Lösung von Chromylbenzoat in CCl_4 zeigt schon bei Raumtemperatur Zersetzungsercheinungen. Oberhalb von 50°C erfolgt der Zerfall sehr rasch. Der Autokomplex des Chromylbenzoats stellt eine braunschwarze Masse dar. Er ist im Gegensatz zu dem Autokomplex des Chromylacetats in Wasser unlöslich.

Auffallend ist seine sehr stark oxydierende Eigenschaft. So reagiert er mit Methanol nach kurzer Zeit unter Feuererscheinung.

124. Chromyltrichloracetat

Bildungsgleichung:



Darstellung:

Die Umsetzung des feingepulverten Chromtrioxyds mit Trichloressigsäureanhydrid verläuft wesentlich träger als die mit dem einfachen Essigsäureanhydrid. Dieser Umstand wird jedoch durch die Tatsache ausgeglichen, daß man wegen der hohen Stabilität der Chromyltrichloracetatlösung die Reaktion bei der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs (76°C) durchführen kann.

Man geht daher so vor, daß man eine Suspension von feingepulvertem Chromtrioxyd in einer 15-30%igen CCl_4 -Lösung von Trichloressigsäureanhydrid am Rückfluß erhitzt. Die genaue Reaktionsdauer ist von Zerteilungsgrad und Reinheit des verwendeten Chromtrioxyds, sowie von der Konzentration abhängig. Sie beträgt im allgemeinen 5-10 Stunden.

Eigenschaften:

Die so erhaltene, tiefrote bis rotbraune, an der Luft rauchende Lösung von Chromyltrichloracetat ist bei Raumtemperatur stabil. So konnte in einem Versuch nach zwei Monaten noch keine merkliche Zersetzung festgestellt werden.

1-molare Lösungen zeigten geringe Zersetzungserscheinungen, wenn sie längere Zeit (mehr als 10 Stunden) am Rückfluß erhitzt wurden. Dagegen blieben 0,5-molare Lösungen bei dieser Temperatur auch nach 20 Stunden noch völlig unverändert.

Versuch zur Reindarstellung von Chromyltrichloracetat:

Da sich die Chromyltrichloracetatlösungen als so stabil erwiesen hatten, machten wir den Versuch, die reine, lösungsmittelfreie Chromylverbindung darzustellen. Dies gelang jedoch nicht. Als wir aus einer nach der beschriebenen Methode dargestellten Lösung den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum bei Raumtemperatur entfernten, blieb eine tiefrotbraune, zähe, an der Luft~~rauchende~~ Masse zurück. Sie löste sich nur zu einem geringen Teil wieder in Tetrachlorkohlenstoff. Dies zeigt, daß das Chromyltrichloracetat zum weitaus größten Teil der Zersetzung anheimgefallen war. Es gelang auch nicht, aus dieser Masse am Hochvakuum (0,2 mm einen Anteil der Chromylverbindung zu sublimieren. Nur eine Spur einer graugrünen Chromverbindung, die dieses Element höchstwahrscheinlich in der Wertigkeitsstufe III enthielt und einer Zersetzungsreaktion entstammte, sublimierte bei einer Badtemperatur von 200-240°C.

125. Umsetzung von Chromtrioxyd mit Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid

Der Versuch, auf die gleiche Weise wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen auch ein Chromylphthalat zu gewinnen, nach der Gleichung



führte zu keinem positiven Resultat. Es ließ sich weder bei Raumtemperatur noch bei der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs die rote Lösung einer Chromylverbindung erhalten. Als einzige Reaktion war eine Dunkelfärbung der in einer Phthalsäureanhydrid/ CCl_4 -Lösung suspendierten Chromtrioxydteilchen infolge Umhüllung mit Oxidationsprodukten erkennbar. Die überstehende Lösung blieb völlig farblos.

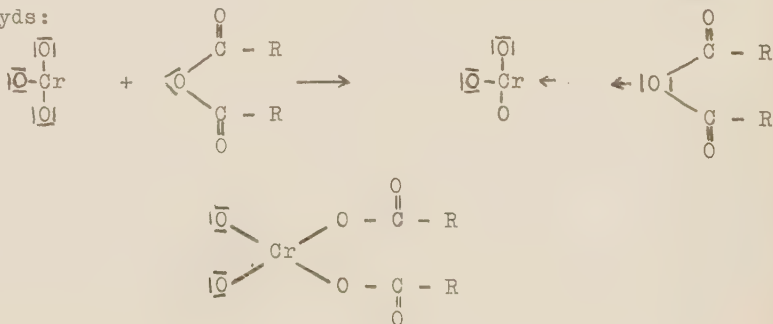
Hierin dokumentiert sich, daß der Phthalsäurerest wesentlich empfindlicher gegen einen Angriff der Chromsäure ist als der Rest der Benzoesäure.

Ein Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid verlief genau in der gleichen Weise, wie es oben bei der Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid beschrieben ist. Es gelang nicht, die rote Lösung eines Chromylsuccinats darzustellen.

126. Umsetzung von Chromtrioxyd mit Dekachlordiäthyläther

Der Untersuchung dieser Reaktion lag folgende Überlegung zugrunde:

Die Bildung von Chromylverbindungen aus organischen Säureanhydriden und Chromtrioxyd beruht auf der Einlagerung eines freien Elektronenpaares, das sich am mittleren Sauerstoffatom des Säureanhydrids befindet, in die Elektronenlücke des Chromtrioxyds:



Es fragt sich nun, ob die beiden CO-Gruppen des Säureanhydrids für die Reaktion unbedingt notwendig sind, oder ob sie sich durch Gruppen ähnlicher Polarität, wie zum Beispiel die CCl_2 -Gruppe, ersetzen lassen. Man kommt so von den Säureanhydriden zu den $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -tetrachlorierten Äthern. Von den in Frage kommenden Verbindungen wählten wir den Dekachlordiäthyläther, da er am aussichtsreichsten schien ^{x)}.

Eine Betrachtung am Stuart-Kalottenmodell zeigt, daß die gegenüber den CO-Gruppen wesentlich größeren CCl_2 -Gruppen die Reaktion nicht sterisch behindern.

Analog den bisher beschriebenen Reaktionen versuchten wir, eine Lösung von Dekachlordiäthyläther in Tetrachlorkohlenstoff mit feingepulvertem Chromtrioxyd umzusetzen:



Die Reaktion verläuft so träge, daß durch Schütteln der Suspension keine merkliche Veränderung zu erzielen ist; die über dem CrO_3 stehende Lösung bleibt farblos und klar.

Beim Erhitzen geht das Chromtrioxyd langsam in Lösung, und diese beginnt sich rot zu färben. Schon einige Minuten später aber wird die hellrote Lösung milchig-trübe, und kurz darauf hat sie sich unter Abscheidung brauner Flocken wieder vollständig zersetzt.

Man kann daraus schließen, daß sich primär die in der obigen Reaktionsgleichung formulierte Chromylverbindung bildet.

Diese ist aber offensichtlich nicht beständig und fällt unter Entstehung eines Autokomplexes wieder aus.

^{x)} Für die freundliche Überlassung danken wir den
Chemischen Werken Huls

13. OXYDATION ORGANISCHER SUBSTANZEN MIT CHROMYLVERBINDUNGEN (ETARD-REAKTION)

Für die Oxydation organischer Stoffe mit Chromylverbindungen, die nach ihrem Entdecker benannte Etard-Reaktion, fand bisher praktisch ausschließlich das bereits 1824 von Berzelius entdeckte Chromylchlorid Verwendung, doch ist auch von Chromylfluorid und von Chromylnitrat bekannt, daß sie sich für diese Umsetzung in gleicher Weise verwenden lassen. In jüngster Zeit berichtete schließlich H.L. KRAUSS ⁹⁾ über die Fähigkeit des von ihm (gleichzeitig mit unseren eigenen Forschungen) entdeckten Chromylacetats, nach der Art der Etard-Reaktion zu oxydieren.

Die charakteristische Eigenschaft der Chromylverbindungen ist ihre Fähigkeit, in nichtwäßrigen, meist unpolaren Lösungsmitteln organische Verbindungen scharf bis zur Aldehydstufe zu oxydieren. Die Etard-Reaktion hatte jedoch bisher einige schwerwiegende Nachteile. So hat der bei der Reaktion in unlöslicher Form ausfallende Chromkomplex oft starke adsorptive Eigenschaften und kann sowohl die zu oxydierende Substanz als auch die Chromylverbindung in nicht umgesetzter Form binden. Auch verläuft die Umsetzung vielfach uneinheitlich. Schließlich wird auch gelegentlich von einem explosionsartigen Verlauf der Reaktion berichtet und empfohlen, nur in kleinen Ansätzen zu arbeiten.

In dieser Arbeit gelang es uns, diese Nachteile weitgehend zu beheben. Die bisher übliche allgemeine Ausführungsweise der Etard-Reaktion ist die folgende:

Da die Umsetzung meist sehr stürmisch verläuft, muß man in einem Verdünnungsmittel arbeiten, kräftig rühren, gut kühlen und die Feuchtigkeit ausschließen. Die Oxydation vollzieht sich innerhalb einiger Stunden bzw. Tage zwischen 10 und 15°C. Der von Etard als Lösungsmittel verwendete Schwefelkohlenstoff wird heute wegen seiner Feuergefährlichkeit allgemein abgelehnt. Man ersetzt ihn zweckmäßigerweise durch CCl_4 . Möglich sind auch Chloroform und o-Dichlorbenzol, aber nicht üblich. Falls das Ausgangsmaterial nicht allzu kostbar ist, kann man auch in einem Überschuß desselben arbeiten. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß oft der Reaktionsverlauf vom Lösungsmittel abhängig ist.

Das Eintropfen des Chromylchlorids, von dem in der Theorie 2 Mol pro Mol zu oxydierender Substanz, in der Praxis ein mehr oder weniger großer Überschuß erforderlich sind, wird erst dann fortgesetzt, wenn die Reaktion in Gang gekommen ist. In manchen Fällen ist es notwendig, mehrere Tage zu rühren. Der abgeschiedene braun gefärbte Chromkomplex (er scheidet sich in manchen Fällen auch ölig ab) wird abgesaugt, mit CCl_4 ausgewaschen, getrocknet und in kaltes Wasser eingerührt, das man vorher mit der zur Reduktion der Chromsäure nötigen Menge Bisulfit versetzt hat. Die resultierende Ölschicht wird abgetrennt bzw. in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, um alle sauren Bestandteile zu entfernen, und dann meist destillativ aufgearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromylbenzoat, Chromylacetat und Chromyltrichloracetat.

Während die beiden erstgenannten Substanzen sich infolge ihrer Zersetzlichkeit und ihrer Oxydationswirkung für eine praktische Verwendung als wenig geeignet erwiesen, stellt das von uns entdeckte Chromyltrichloracetat ein vorzügliches selektives Oxydationsmittel dar. Auf der Untersuchung seiner Reaktionsweisen und deren Entwicklung zu brauchbaren präparativen Methoden lag das Hauptgewicht dieser Arbeit.

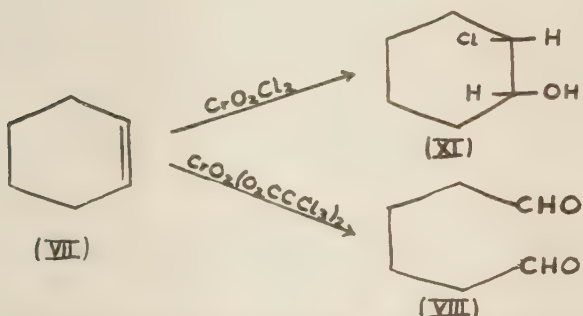
131. Oxydation mit Chromyltrichloracetat

Da es den Umfang einer einzigen Arbeit völlig gesprengt hätte, sämtliche vom Chromylchlorid her bekannten Reaktionen unter Verwendung von Chromyltrichloracetat nachzuarbeiten, beschränkten wir uns auf die Oxydation von 3 wesentlichen Verbindungsklassen:

1. Cycloolefine
2. Aromatische Kohlenwasserstoffe
3. Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Die Umsetzung der beiden letztgenannten Gruppen mit Chromyltrichloracetat verläuft fast in gleicher Weise wie die mit Chromylchlorid, nur daß die chlorhaltigen Nebenprodukte, die infolge der chlorierenden Wirkung des Chromylchlorids auftreten, unter den Endprodukten der Chromyltrichloracetat-Oxydation fehlen.

Anders verhält es sich dagegen mit der Reaktion von Cycloolefinen mit Chromyltrichloracetat. Während diese bei der Umsetzung mit Chromylchlorid in Chlorhydrine übergeführt werden, oxydiert sie Chromyltrichloracetat zu Dialdehyden. So liefert Cyclohexen^(VII) im einen Fall trans-2-Chlor-cyclohexanol^(XIX), im anderen Fall Adipinsäuredialdehyd^(VIII).



Wir schenken dieser Reaktion des Chromyltrichloracetats mit Cycloolefinen unser Hauptaugenmerk, und sie soll daher ausführlich als erste behandelt werden:

1311. Oxydation von Cycloolefinen mit Chromyltrichloracetat zu Dialdehyden

Die von uns auf Grund eingehender Versuche ausgearbeitete Methode weicht in verschiedenen Punkten stark von der weiter oben dargestellten allgemeinen Arbeitsweise für die Oxydation mit Chromylchlorid ab. Mit ihr lassen sich bestmögliche Ausbeuten erzielen. Die verwendeten Ausgangsstoffe, die erhaltenen Endprodukte und die Ausbeuten an destilliertem Aldehyd sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt:

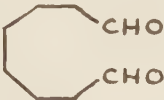
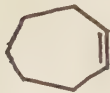
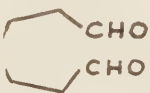
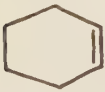
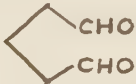
Ausgangsstoff	Endprodukt	Ausbeute
Cycloocten  (III)	Korksäuredialdehyd  (IV)	67,6 %
Cyclohepten  (V)	Pimelinsäuredialdehyd  (VI)	58,3 %
Cyclohexen  (VII)	Adipinsäuredialdehyd  (VIII)	46,2 %
Cyclopenten  (IX)	Glutarsäuredialdehyd  (X)	32,5 %

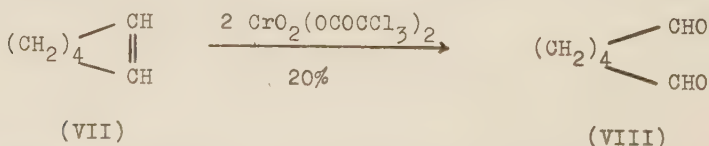
Tabelle I

Die ersten Versuche führten wir mit Cyclohexen (VII) als Ausgangsmaterial durch.

Eine Lösung von Chromyltrichloracetat in CCl_4 wurde unter kräftigem Rühren, Außenkühlung mit kaltem Wasser und Feuchtigkeitsausschluß in eine Lösung von Cyclohexen in CCl_4 getropft. Der Chromkomplex schied sich fast augenblicklich ab. Die Aufarbeitung des durch Absaugen isolierten Etard-Komplexes bereitete jedoch Schwierigkeiten. Er läßt sich nämlich -im Gegensatz zu den Chromylchlorid-Komplexen - nicht durch kaltes Wasser oder kalte wäßrige Bisulfitlösung zersetzen. Man kann ihn vielmehr hierin suspendieren, ohne daß er auch nur benetzt wird. Eine Hydrolyse tritt erst beim Erwärmen ein. Der wasserlösliche Adipinsäuredialdehyd läßt sich aber nicht wie die Oxydationsprodukte der Chromylchloridoxydation durch einfaches Ausäthern der abgeköhlten Lösung gewinnen, da die Trichloressigsäure-Komplexsalze des wertigen Chroms nicht nur in Wasser löslich sind, sondern ebenfalls in Äther und in den meisten übrigen organischen Lösungen teilnehmen. Zur Abtrennung des Aldehyds benutzten wir daher die Wasserdampfdestillation mit nachfolgender Ätherextraktion des Destillats. Im ersten Versuch, der mit einem Überschuß an Cyclohexen durchgeführt wurde, erhielten wir eine Ausbeute an Adipinsäuredialdehyd (VIII) von etwa 20%, bezogen auf die unterschüss angewendete Chromyltrichloracetat.

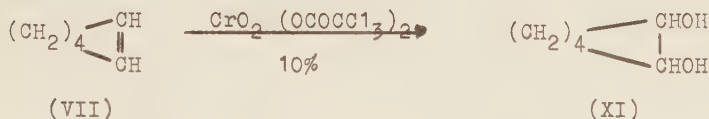
Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation ließ sich in knapp 10% Ausbeute Trans-cyclohexan-diol (XI) vom Smp. 102° isolieren.

Adipinsäuredialdehyd entsteht in normaler Reaktion durch Anlagerung von 2 Mol Chromyltrichloracetat an die Doppelbindung des Cyclohexens und anschließende Hydrolyse:



Cyclohexan-diol bildet sich dadurch, daß ein Teil des Cyclohexens schon nach der Addition von 1 Mol Chromyltrichloracetat in Form eines unlöslichen Komplexes ausfällt, bevor sich noch das zweite

Mol der Chromylverbindung anlagern kann. Die Entstehung dieses 1:1 - Komplexes wird durch den Überschuß an Cyclohexen begünstigt. Bei dessen Hydrolyse bildet sich dann, über die Zwischenstufe des Cyclohexen-oxyds, das Trans-cyclohexan-diol.



Die Struktur der Chromkomplexe und der Verlauf ihrer Hydrolyse sind im nachfolgenden Abschnitt über den Mechanismus der Etard-Reaktion ausführlich dargestellt.

Nun versuchten wir, die Ausbeute an Adipinsäuredialdehyd durch Variieren der Oxydations- und Aufarbeitungsbedingungen zu verbessern.

Zunächst untersuchten wir den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute.

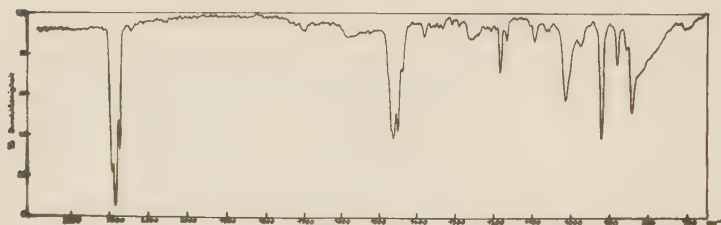
Diese änderte sich nur unwesentlich, als wir die Oxydation bei -70° in einem Aceton-Trockeneis-Kältebad vornahmen. Selbst bei dieser tiefen Temperatur schied sich der Chromkomplex fast augenblicklich ab.

Die Durchführung der Reaktion bei der Siedetemperatur des CCl_4 (76°) verringerte die Ausbeute erheblich (ca. 10%).

Diese Ausbeuteverschlechterung dürfte auf eine teilweise tiefgreifende oxydative Zerstörung des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen sein, wie sie schon CRISTOL und EILAR ²⁾ bei der Chromylchlorid-Oxydation des Cyclohexens beobachteten.

Nun verwendeten wir einen Überschuß an Chromyltrichloracetat gegenüber Cyclohexen, berechnet auf das theoretische Verhältnis 2:1. Auf diese Weise sollte sich die unerwünschte Nebenreaktion der Diolbildung, die ja auf der Entstehung eines 1:1 -Komplexes beruht, zurückdrängen lassen. Eine Weiteroxydation des Adipinsäuredialdehyds durch das überschüssige Chromyltrichloracetat fand nicht statt. Dies entspricht dem Verhalten des Chromylchlorids. Mit der schon bei allen bisherigen Versuchen angewandten Aufarbeitungsmethode (Hydrolyse des Chromkomplexes durch heiße wäßrige Bisulfitlösung und sofort anschließende Wasserdampfdestillation) erreichten wir eine Ausbeute von etwa 30% an destilliertem Adipinsäuredialdehyd.

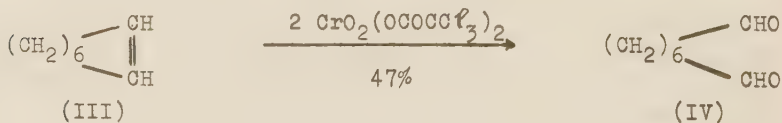
Die weiteren Versuche nahmen wir mit Cycloocten^(III) anstelle von Cyclohexen als Ausgangsmaterial vor, Der erste, nach den Bedingungen des vorigen Ansatzes durchgeführte Versuch lieferte nicht nur 47% des in der Hauptsache bei 110°/15 mm siedenden flüssigen Korksäuredialdehyds^(IV), sondern auch als Vorlauf noch eine bei 80-90° übergehende feste Substanz. Sie ließ sich nach den Angaben von A.C. COPE u. Mitarb.¹⁰⁾ für das Cycloocten-oxyd^(XII) durch vorsichtiges Sublimieren im Wasserstrahlvakuum reinigen und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 55°. Zu einer endgültigen Identifizierung nahmen wir ein IR-Spektrum auf:



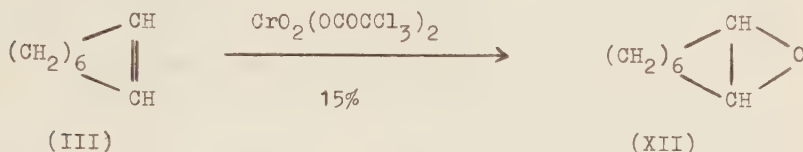
Es zeigt die für Cycloocten-oxyd charakteristischen Banden bei 848, 925 und 1265 cm^{-1} 11).

Die Ausbeute betrug 15%.

Die Bildung von Korksäuredialdehyd aus Cycloocten entspricht der normalen Reaktion der Oxydation von Cycloolefinen zu Dialdehyden mittels Chromyltrichloracetat:



Das Auftreten von Cycloocten-oxyd entspricht der Entstehung von Cyclohexan-diol bei der Oxydation von Cyclohexen und stellt zugleich einen Beweis dafür dar, daß die Bildung dieses Diols über eine Epoxyd-Stufe erfolgt.



Wie schon erwähnt, folgt die ausführliche Darstellung der Reaktionsmechanismen im anschließenden Kapitel.

Nun variierten wir die Aufarbeitungsmethode. Hierbei gelang es uns, erstmals eine Ausbeute über 50% zu erzielen.

Das Verfahren beruht darauf, daß man den isolierten braunen Chromkomplex in Aceton lösen kann, ohne daß dieses bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden merklich angegriffen wird. Rührt man hingegen den Komplex portionsweise unter Außenkühlung in eine Lösung von Oxalsäure in Aceton, so wird er im Verlauf einiger Stunden zu grünen Verbindungen des dreiwertigen Chroms reduziert, und man erhält eine tiefgrüne Lösung dieser Chromsalze und des gebildeten Aldehyds in Aceton.

Die grünen Chromverbindungen lassen sich nun durch Zugabe eines mehrfachen Volumens an Petroläther, in dem sie unlöslich sind, fast quantitativ ausfällen. Der Aldehyd bleibt zum größten Teil in Lösung. Ein gewisser Anteil wird jedoch stets von den ausfallenden schmierigen Chromverbindungen mitgerissen. Man muß daher diesen Rückstand, nachdem er durch Dekantieren abgetrennt wurde, nochmals in Aceton lösen und wieder mit Petroläther ausfällen, und diese Prozedur notfalls ein drittes Mal wiederholen. Die Reste der grünen Chromkomplexe lassen sich aus der Petroläther-Aceton-Lösung entfernen, indem man sie durch eine Säule von Kieselgel chromatographiert. Die in der Lösung dann noch in erheblicher Menge enthaltene Trichloressigsäure wird durch Zugabe von festem Natriumbicarbonat entfernt.

Die erheblichen Lösungsmittelmengen (bei einem Ansatz von 0,15 Mol Cycloocten ca. 3 l) müssen über eine gut wirkende Kolonne abdestilliert werden. Der Vorteil der beschriebenen

Methode liegt darin, daß die Aufarbeitung wasserfrei und ohne Temperaturerhöhung erfolgt.

Wir erhielten so 52% Korksäuredialdehyd.

Zu einer weiteren Verbesserung der Ausbeute führte uns die Überlegung, daß auch bei einem mehrfachen Überschuß an Oxydationsmittel der bei der Reaktion des Chromyltrichloracetats mit dem Cycloolefin ausfallende Chromkomplex stets eine gewisse Menge des Olefins in nicht umgesetztem Zustand adsorbiert und dadurch der Oxydation entzieht.

Außerdem läßt sich auch die Nebenreaktion der Epoxyd- bzw. Diolbildung so lange nicht vollständig verhindern, als der 1:1-Komplex aus der Reaktionslösung ausfallen kann und die zur normalen Aldehydbildung notwendige Anlagerung des zweiten Moleküls Chromyltrichloracetat unmöglich macht.

Dieser unerwünschte Effekt sollte sich dadurch ausschalten lassen, daß man ein Lösungsmittel oder -gemisch verwendet, bei dem der gebildete Chromkomplex in Lösung bleibt. Es ließ sich allerdings von vornherein nicht sagen, ob hierbei die Oxydation ihre Selektivität behalten würde, da ja nach der bisherigen Annahme die Selektivität der Etard-Reaktion gerade darauf beruhen sollte, daß das Reaktionsprodukt als Chromkomplex aus der Lösung ausfällt und so der Weiteroxydation entzogen wird. - Es sei vorwegnehmend berichtet, daß die Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch, bei dem der Komplex in Lösung bleibt, in gleicher Weise vor sich geht wie in reinem CCl_4 . - Für die Auswahl des Lösungsmittels machten wir uns die beim vorigen Versuch beobachtete Tatsache zunutze, daß der braune Chromkomplex sich in wasserfreiem Aceton auflösen läßt, ohne dieses merklich anzugreifen, und wählten eine Mischung von wasserfreiem Aceton und CCl_4 .

Praktisch gingen wir so vor, daß wir die Lösung des Chromyltrichloracetats in CCl_4 und die Lösung des Cyclooctens in Aceton gleichzeitig unter Rühren, Kühlen und Feuchtigkeitsausschluß in der Reaktionskolben tropften.

- Es ist dringend davon abzuraten, und wir machten auch gar keinen Versuch, die CCl_4 -Lösung des Chromyltrichloracetats direkt mit Aceton zu verdünnen, da in diesem Falle eine Explosion im Bereich des Möglichen liegt. Bei der von uns gewählten Arbeitsweise trat bei einer großen Zahl von Ansätzen ein Durchgehen der Reaktion oder auch nur eine stärkere Wärmeentwicklung nicht in Erscheinung.-

Es erschien uns nicht tunlich, die Reaktionsmischung, die ja überschüssiges Chromyltrichloracetat enthält, längere Zeit stehenzulassen. Daher reduzierten wir 5-15 Minuten, nachdem die beiden Reaktionspartner in den Kolben getropft waren, die Mischung durch eine Lösung von Oxalsäure in Aceton. Das Reduktionsmittel kann nur langsam unter Rühren und Kühlen zuge tropft werden, da eine starke Wärmetönung auftritt.

Die weitere Verarbeitung geschah mit Petroläther analog dem vorigen Versuch, nachdem die Reaktionsmischung durch vorsichtige Destillation des größten Teils der Lösungsmittel stark eingeeengt worden war.

Bei dem ersten nach dieser Methode durchgeführten Versuch erhielten wir eine Ausbeute von 54% Korksäuredialdehyd. Das stellt gegenüber dem vorigen Versuch zwar nur eine geringfügige Verbesserung dar, doch führte uns der eingeschlagene Weg zu weiteren Erfolgen.

Wir wählten weiterhin wasserfreies, über metallischem Natrium destilliertes Dioxan anstelle von Aceton, um den Chromkomplex während der Oxydation in Lösung zu halten. Die Aufarbeitung geschah wie beim vorigen Ansatz:

Reduktion durch eine Oxalsäure-Dioxan-Lösung, Einengen der Reaktionsmischung, Ausfällung der Hauptmenge der Chromverbindungen mit Petroläther, Entfernung des Restes der Chromkomplexe mit Kieselgel und der Trichloressigsäure mit Natriumbicarbonat, wiederholtes Auflösen des Chromrückstandes mit Aceton und Wiederausfällen mit Petroläther.

Es ließ sich so eine weitere Steigerung der Ausbeute an Korksäuredialdehyd auf 57% erreichen.

Die besten Resultate schließlich brachten die Versuche, bei denen die Oxydation in einem Lösungsmittelgemisch, das den Komplex in Lösung hält, kombiniert wurde mit der Aufarbeitungsmethode der Wasserdampfdestillation.

In der nun folgenden Tabelle sind die verschiedenen untersuchten Oxydations- und Aufarbeitungsmethoden bei der Umsetzung von Cycloocten^(III) mit Chromyltrichloracetat zu Korksäuredialdehyd^(IV) noch einmal zusammengestellt.

Lösungsmittel	Aufarbeitung	Ausbeute
CCl_4	Wasserdampfdest.	47,8%
CCl_4	Aceton/Petroläther	52,1%
CCl_4 /Aceton	Aceton/Petroläther	53,5%
CCl_4 /Dioxan	Aceton/Petroläther	57,1%
CCl_4 /Aceton	Wasserdampfdest.	67,6%

Tabelle II

1312. Oxydation aromatischer Verbindungen mit
Chromyltrichloracetat

Die Oxydation von Toluol stellt den Prototyp der Etard-Reaktion dar. Eine Lösung von Chromyltrichloracetat in CCl_4 blieb mit einem doppelten Überschuß an Toluol 4 Tage bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Danach war der Kolbeninhalt vollständig zu einer gallertartig festen Masse erstarrt. Da sich infolge dieser Konsistenz der Chromkomplex nicht durch Absaugen vom Lösungsmittel befreien ließ, wurde dieses mit Hilfe eines Wasserstrahlvakuum entfernt, wobei der Komplex als bröckelige schwarze Masse zurückblieb.

Seine Aufarbeitung mit wäßriger Bisulfitlösung und nachfolgende Wasserdampfdestillation lieferten Benzaldehyd in 51,8% Ausbeute, bezogen auf das im Unterschuß verwandte Chromyltrichloracetat.

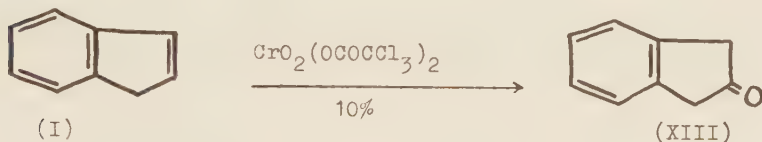
2-Methylnaphthalin reagiert mit Chromyltrichloracetat schon in der Kälte sehr rasch. Bei der Aufarbeitung entstehen in der Hauptsache Harze. Mit Wasserdampf flüchtige Oxydationsprodukte erwiesen sich als unsinheitlich. β -Naphthaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Phenanthren reagierte mit einem geringen Überschuß an Chromyltrichloracetat glatt bei Raumtemperatur. Der braune Komplex lieferte nach Umsetzung mit wäßriger Oxalsäure keine wasserdampf-flüchtigen Anteile. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt ein braunes Harz, das nur in frischem Zustand

mit Dinitrophenylhydrazin reagierte. Das Dinitrophenylhydrazon hatte keinen definierten Schmelzpunkt.

Das beim Absaugen des Chromkomplexes resultierende, fast farblose Filtrat enthielt 25% nicht umgesetztes Phenanthren.

Inden (I) setzte sich bei Raumtemperatur augenblicklich mit Chromyltrichloracetat um. Die Aufarbeitung des Chromkomplexes lieferte knapp 10% an 2-Indanon (XIII). Der Rest des oxydierten Indens blieb in Form brauner Harze in der Chromfällung.

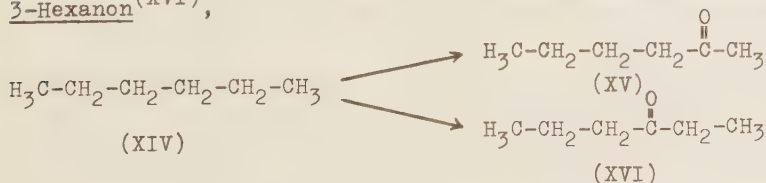


2-Indanon kommt durch Anlagerung von nur einem Molekül Chromyltrichloracetat an die reaktionsfähige Doppelbindung des Indens und Umlagerung des primär gebildeten Inden-oxyds zustande. Der Mechanismus ist in dem Abschnitt über die Oxydation von Inden mit Chromsäure-tert.-Butylester nach

OPPENAUER-OBERRAUCH ⁶⁾ ausführlich dargestellt. Interessanterweise stellt auch bei dieser Reaktion 2-Indanon das Hauptprodukt dar.

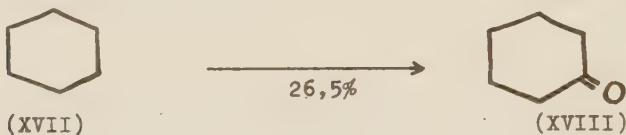
1313. Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Chromyltrichloracetat

n-Hexan (XIV) reagiert nur sehr schwer mit Chromyltrichloracetat. Bei dem Versuch mußte die CCl_4 -Lösung des Oxydationsmittels mit einem 4-fachen Überschuß an n-Hexan 10 Stunden unter Feuchtigkeitsschluß am Rückfluß erhitzt werden, bis sie entfärbt war. Aufarbeitung des Komplexes mit wäßriger Bisulfitlösung und Wasserdampfdestillation ergaben ein Gemisch von 2-Hexanon (XV) und 3-Hexanon (XVI),



nachgewiesen durch die Schmelzpunkte der Dinitrophenylhydrazone. Die Ausbeute erreichte 23,5%, bezogen auf das im Unterschuß angewandte Chromyltrichloracetat.

Cyclohexan^(XVII) setzt sich ebenfalls nur sehr schwer mit Chromyltrichloracetat um. Erst nach 12-stündigem Erhitzen der CCl_4 -Lösung des Oxydationsmittels mit einem doppelten Überschuß an Cyclohexan war die Lösung völlig entfärbt. Die Aufarbeitung des isolierten, hell gelbbraunen Chromkomplexes mit Bisulfit und anschließende Wasserdampfdestillation ergaben eine Rohausbeute von 26,5% an Cyclohexanon^(XVIII), bezogen auf das im Unterschuß verwendete Chromyltrichloracetat.



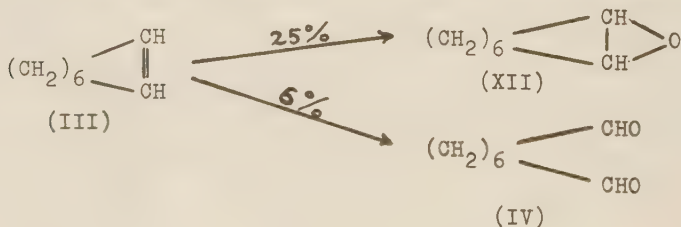
132. OXYDATION MIT CHROMYLBENZOAT

Wir untersuchten nur in einem Versuch die Einwirkung von Chromylbenzoat auf Cycloocten^(III).

Die Durchführung der Reaktion (in reinem CCl_4) und die Aufarbeitung des Chromkomplexes mit Aceton/Petroläther waren die gleichen, wie sie schon bei der Oxydation des Cyclooctens mit Chromyltrichloracetat beschrieben sind.

Die Ausbeute aus Oxydationsprodukten war relativ gering, was auf teilweise Selbstzersetzung des Oxydationsmittels zurückzuführen sein dürfte.

Auffallend ist, daß als Hauptprodukt in fast 25% Ausbeute Cycloocten-oxyd^(XII) erscheint, während Korksäuredialdehyd (IV) nur in sehr geringer Menge (6,3%) isoliert werden konnte.



Wie schon erwähnt, beruht die Bildung von XII auf der Entstehung eines 1:1-Additionskomplexes aus Olefin und Chromylverbindung, während für die Bildung von Dialdehyden ein 1:2-Komplex nötig ist. Die bevorzugte Entstehung des Epoxyds gegenüber der des Dialdehyds bei der Oxydation mit Chromylbenzoat läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

Einmal ist es denkbar, daß infolge teilweiser Zersetzung des Chromylbenzoats sich dieses in starkem Unterschuß gegenüber dem Cycloocten befand, was ja die Bildung eines 1:1-Komplexes begünstigt.

Andererseits tritt bei der Oxydation mit Chromyltrichloracetat auch unter diesen Bedingungen (Cycloolefin im Überschuß) immer noch die Epoxyd-Bildung gegen die des Dialdehyds stark zurück, während es bei der Reaktion des Chromylbenzoats umgekehrt ist. Man kann daher annehmen, daß hier spezifische Eigenschaften des Chromylbenzoats eine Rolle spielen. Es kommt hier vor allem dessen größere Raumerfüllung in Betracht, die die Anlagerung des zweiten Chromylmoleküls an den 1:1-Komplex nachteilig beeinflusst.

133. OXYDATION MIT CHROMYLACETAT

Toluol ließ sich glatt mit Chromylacetat umsetzen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Hydrolyse des Komplexes mit wäßriger Bisulfitlösung und Ausäthern.

-Im Gegensatz zu den Chromyltrichloracetat-Komplexen kann man die Chromylacetat-Komplexe einfach hydrolysieren und ausäthern, da sich die Chrom(III)acetate, im Gegensatz zu den Trichloracetaten, nicht in Äther lösen.

Es gelang uns nicht, Benzaldehyd als Oxydationsprodukt zu erhalten, auch nicht in Spuren. Vielmehr isolierten wir stets nur Benzoesäure, ganz gleich, ob wir Chromylacetat oder Toluol im Überschuß verwendeten.

Die Ausbeuten an Benzoesäure betrug 61,2 bzw. 42,3%.

Durch Oxydation von Benzol sollte untersucht werden, ob Chromylacetat imstande ist, ebenso wie Chromylchlorid Benzol zu Chinon zu oxydieren. Zwar schied sich im Verlauf von 2 Wochen aus der bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrten

Reaktionsmischung das Chromylacetat quantitativ als Chromkomplex ab. Dieser enthielt jedoch keinerlei Oxydationsprodukte des Benzols, sondern stellte den reinen Autokomplex des Chromylacetats dar.

Benzol wird also nicht durch Chromylacetat angegriffen.

134. OXYDATION VON INDEN MIT CHROMSÄURE-tert.-BUTYLESTER

NACH OPPENAUER-OBERRAUCH

Durch unsere Untersuchungen konnten wir zeigen, daß die Oxydation aktivierter Methylengruppen nach Oppenauer-Oberrrauch einen Spezialfall der Etard-Reaktion darstellt. Die Bildung der Oxydationsprodukte des Indens, die wir isolieren konnten, läßt sich völlig zwanglos nach den Mechanismen der Etard-Reaktion deuten.

Darstellung und Eigenschaften von Chromsäure-tert.-Butylester:

Im Gegensatz zu den primären und sekundären Alkoholen sind die Tertiäralkohole relativ beständig gegen Chromsäure. Diese reagiert mit allen Typen von Alkoholen zuerst unter Bildung von Estern. Die Oxydation der primären und sekundären Alkohole stellt erst eine Folgereaktion dar.

Die Ester der Chromsäure mit tertiären Alkoholen sind in allen Einzelheiten durch WIENHAUS ¹²⁾ beschrieben worden. Der Ester des einfachen tertiären Alkohols, des tert.-Butanols, ist bei Raumtemperatur ein rotes Öl. Dieses zersetzt sich schnell im Sonnenlicht. Konzentrierte Lösungen zerfallen bisweilen mit solcher Heftigkeit, daß Selbstentzündung eintritt.

Chromsäure-tert.-Butylester mischt sich in jedem Verhältnis mit unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, CCl_4 und anderen. Diese Lösungen sind bis zu einem Gehalt von 30% CrO_3 bei Raumtemperatur und normalem, diffusem Licht vollkommen beständig. Sie lassen sich leicht herstellen, indem man Chromtrioxyd in einem Überschuß an tert. Butanol unter Kühlung mit kaltem Wasser auflöst und das ganze dann mit dem betreffenden Lösungsmittel verdünnt.

Mit solchen Lösungen lassen sich auch empfindliche Alkohole leicht zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren, da sie Doppel- und Dreifachbindungen nur beschränkt angreifen.

Auch die Oxydation von aktivierten Methylengruppen zu den entsprechenden Ketonen läßt sich in manchen Fällen erreichen. Allerdings reicht hierzu die Oxydationswirkung einer Lösung von tert.-Butylchromat in CCl_4 oder Benzol nicht aus. Man kann sie aber hinreichend steigern, wenn man das in der Lösung enthaltene überschüssige t.-Butanol durch Einengen im Vakuum entfernt und dieser konzentrierten Lösung 5-25% Essigsäure und etwas Essigsäureanhydrid zusetzt. Eine solche Lösung verwendeten wir zur Oxydation von Inden.

Die Oxydation von Inden:

Wie schon beschrieben, stellt man das Oxydationsmittel durch Eintragen von Chromtrioxyd in einen Überschuß von t.-Butanol, Verdünnen mit CCl_4 , Trocknen der tiefroten Lösung mit Natriumsulfat und Einengen auf etwa 70 Vol.% her. Essigsäure und ihr Anhydrid werden erst bei der Reaktion zugegeben. Man verwendet einen Überschuß an Butylchromat, da sich das Ausgangsmaterial nie quantitativ umsetzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von dem Gehalt der Reaktionsmischung an Essigsäure und Essigsäureanhydrid abhängig. Bei einem geringen Gehalt (je 2%) beträgt sie eine Woche und mehr, bei einem Gehalt von insgesamt 15 Vol.% 24 - 48 Stunden.

Bei Ansätzen, die eine längere Reaktionszeit erfordern, kann man die Reaktionspartner (Butylchromatlösung, Inden, Essigsäure, Essigsäureanhydrid) einfach zusammen gießen und bis zur Abscheidung des Chromkomplexes bei Raumtemperatur stehen lassen. Es tritt nur anfangs eine ganz schwache Wärmeentwicklung auf. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die ganze Mischung fest wird.

Schnell reagierende Ansätze entwickeln eine erhebliche Wärmetönung, die im Verein mit dem Festwerden der Reaktionsmischung zu explosionsartigen Erscheinungen führen kann. Man muß daher während der Hauptreaktionszeit ständig im Kältebad rühren.

Etwas unbequemer als die Durchführung der Oxydation ist die Aufarbeitung der Endprodukte. Im allgemeinen fügt man eine wäßrige, konzentrierte Oxalsäurelösung zu der Reaktionsmischung, um sie zu hydrolysieren. Da die Oxydationsprodukte stets mehr oder weniger wasserlöslich sind, wird die wäßrige Phase nach der

Hydrolyse des Chromkomplexes mehrmals mit CCl_4 oder Äther ausgeschüttelt oder noch besser im Flüssigkeitsextraktor ausgezogen.

Man kann aber auch den Chromkomplex durch Absaugen isolieren. Seine Aufarbeitung erfolgt dann durch Lösen in Eisessig und Verdünnen mit den mehrfachen Volumen Wasser. Die Oxydationsprodukte erhält man dann ebenfalls durch Ätherextraktion. Die Extrakte werden destillativ aufgearbeitet.

Aus Inden erhielten wir auf die beschriebene Weise drei Hauptanteile:

1. Nicht umgesetztes Inden (20 - 25 %)
2. Destillierbare Oxydationsprodukte (10 %)
3. Harze (Hauptmenge)

Die starke Harzbildung ist auf die Entstehung des äußerst polymerisationsfreudigen Indenons (II) zurückzuführen. Es gelang uns daher nicht, das Keton in Substanz zu isolieren oder ein beständiges Derivat herzustellen. Sein Vorhandensein machte sich aber durch seinen charakteristischen durchdringenden, zu Tränen reizenden Geruch bemerkbar.

Die destillierbaren Oxydationsprodukte -sie gehen in einem Bereich von $85 - 200^\circ$ bei 0,1 mm über- ließen sich in drei Hauptfraktionen aufteilen:

Die am höchsten siedenden Anteile bestanden im wesentlichen aus 2,3-Benzfluoren (XX).

Die beiden anderen Anteile stellten eine Mischung fester und flüssiger Stoffe dar.

Die am niedrigsten siedende Fraktion lieferte beim Anreiben mit Chloroform Phthalsäure (XXI) und Phthalsäureanhydrid (XXII). Der -zunächst- flüssige Anteil ließ sich nach mehrfacher Destillation und anschließende Säulenchromatographie als 2-Indanon (XIII) identifizieren, das schon bei 58° schmilzt.

Die mittlere Fraktion ergab beim Anreiben mit Chloroform Homophthalsäure (XXIII). Ihr flüssiger Anteil konnte nach mehrfacher Destillation als 2-Acetoxy-1-indanon (XXIV) erkannt werden.

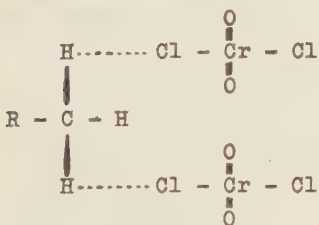
14. DIE THEORIE DER ETARD-REAKTION UND IHRER ERWEITERTEN FORMEN

14.1. Allgemeines

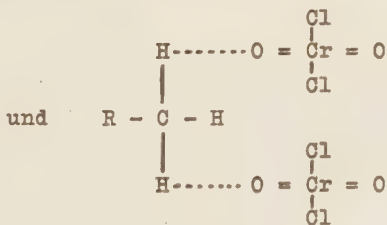
Seit Etard wurden schon zahlreiche Theorien über die Struktur der Etard-Komplexe und über den Mechanismus der nach ihm bekannten Reaktion aufgestellt. Keine davon kann aber nach unseren heutigen Vorstellungen befriedigen.

Eine Darstellung der wichtigsten Reaktionsmöglichkeiten soll den Ausgangspunkt für die folgende theoretische Untersuchung bilden. Wir halten uns hierbei an die Übersicht von HARTFORD und DARRIN⁴⁾, wobei jedoch betont sei, daß diese lediglich ein Schema verkörpert und die meisten Probleme der Etard-Reaktion ungelöst läßt.

Die genannten Autoren schlagen für die Entstehung des Chrom-Additionskomplexes die Ausbildung von Wasserstoffbrücken vor. Hiermit ist die tetraedrische Konfiguration des sechswertigen Chroms berücksichtigt. Es sind zwei Arten von Wasserstoffbindungen denkbar:



(XXV)

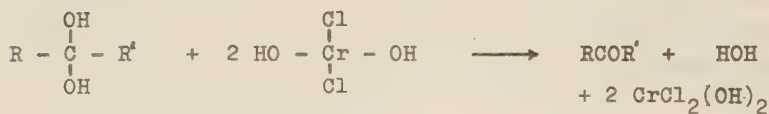
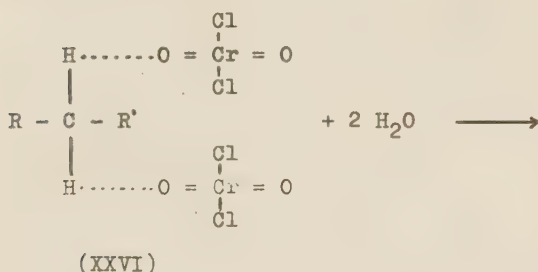


(XXVI)

Beide Formeln erklären die Rückbildung des Ausgangsprodukts, die in einigen Fällen auftritt. Die Struktur (XXV) gibt auf den ersten Blick eine einleuchtende Erklärung für die Chlorwasserstoffentwicklung beim Erhitzen des Komplexes, aber bei näherem Zusehen zeigt es sich, daß dann eine Kohlenstoff-Chrom-Bindung auftreten müßte, und dies erscheint unwahrscheinlich. Wegen der tetraedrischen Konfiguration des Chromylchlorids liefert die wahrscheinlichere Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung (XXVI) ebenfalls eine Erklärung für die Chlorwasserstoffentwicklung, da sich auch hierbei Wasserstoff und Chlor in Nachbarschaft befinden. Daher bevorzugt man die Formel (XXVI).

Beide Strukturvorschläge erklären formal mit gleicher Leichtigkeit die Bildung der Endprodukte, die bei der Reaktion von Chromylchlorid mit den verschiedenen organischen Substanzen auftreten.

Die Hydrolyse von (XXVI) erfolgt sehr rasch unter kräftiger Wärmeentwicklung:



Die Hydrolysenreaktion verläuft über einen Ionenmechanismus, wie er auch bei der Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure/Eisessig heute fast allgemein anerkannt ist ³⁾.

Dimere und andere Addukte, die bei einem Radikalmechanismus auftreten müßten, fehlen unter den Reaktionsprodukten.

Da hier zunächst ein allgemeiner Überblick gegeben werden soll, so werden die Ionenmechanismen erst im Anschluß an dieses

Kapitel behandelt.

Bei der Betrachtung der obigen Gleichung fällt auf, daß das Chrom in der 4-wertigen Endstufe erscheint. Solche Verbindungen sind natürlich in wäßriger Lösung instabil und erleiden eine Disproportionierung, wobei Chromsäure, Chrom(III)chlorid und andere Verbindungen des 6- und 3-wertigen Chroms entstehen. Wenn die Acidität, die Konzentration oder die Temperatur hoch genug sind, kann das in Freiheit gesetzte Chlorion auch mit dem Chrom(VI) unter Bildung von freiem Chlor und Chrom(III) reagieren. Da die Chrom-Endprodukte komplex und sehr variabel sind, sollen sie nicht formuliert werden.

Ist die Ausgangsverbindung mit einer elektronenziehenden Gruppe, wie der Nitrogruppe, substituiert, so ergeben sich besondere Verhältnisse. Dies sei am Beispiel des o-Nitrotoluols gezeigt. Die Nitrogruppe in der o-Stellung schwächt die Bindung und ändert die Elektronenverteilung derart, daß sich der Chromkomplex nur sehr schwer bildet. Bei der Hydrolyse erhält man daraus die Ausgangsverbindung wieder unverändert zurück. Mit Dinitroverbindungen ist die Bindung so schwach, daß sich überhaupt kein Chromylchlorid-Additionsprodukt mehr bildet. Aus p-Nitrotoluol jedoch konnte v. RICHTER in einer normalen Reaktion p-Nitrobenzaldehyd erhalten ¹³⁾.

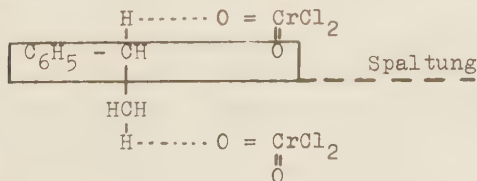
Ein weiteres Beispiel, das die Vielgestaltigkeit der Etard-Reaktion beim Vorliegen mehrerer reaktionsfähiger Stellen im Molekül besonders gut zeigt, ist die Umsetzung von Chromylchlorid mit Äthylbenzol:

Etard und später v. MILLER und ROHDE ¹⁴⁾ zeigten, daß sich 2 Mol Chromylchlorid mit einem Mol Äthylbenzol verbinden. Für diese Addition gibt es 3 Möglichkeiten:

1. Beide Chromylmoleküle an die CH_3 -Gruppe
2. Beide Chromylmoleküle an die CH_2 -Gruppe
3. Je ein Molekül Chromylchlorid an die CH_3 - und die CH_2 -Gruppe

Die erste Bildungsmöglichkeit überwiegt, und das Hauptprodukt ist Phenylacetaldehyd. Der zweite Reaktionsweg liefert Acetophenon. Diese beiden Reaktionen sind Beispiele der Oxydation von CH_2 zu CO .

Das Auftreten von Benzaldehyd ist schwieriger zu deuten. Hier folgt auf die Anlagerung der 2 Moleküle Chromylchlorid an die beiden benachbarten Gruppen eine Spaltung



(XXVII)

Unsubstituierte aromatische Körper, wie Benzol oder Naphthalin, werden von Chromylchlorid zu den entsprechenden p-Chinonen oxydiert. Als Nebenprodukte erscheinen stets chlorierte Chinone. Weiter lassen sich mit Chromylchlorid auch Glycolspaltungen durchführen. Auch hier lagern sich 2 Moleküle der Chromylverbindung an ein Glycolmolekül an. Bei der Hydrolyse des Komplexes tritt dann die Spaltung in Aldehyde oder Ketone ein. So erhält man aus Hydrobenzoin 2 Mol Benzaldehyd, aus Pinacol 2 Moleküle Aceton.

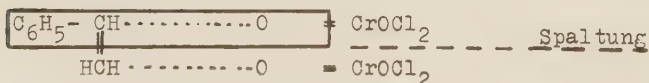
Besonders wichtig ist das Verhalten von Chromylchlorid gegen Doppelbindungen

Es treten hierbei sowohl
Anlagerungsreaktionen, als auch
Spaltungsreaktionen auf.

Aliphatische Doppelbindungen geben mit Chromylchlorid in einer Anlagerungsreaktion Chlorhydrine.

Cyclohexen (VII) liefert in 42% Ausbeute trans-Cyclohexen-Chlorhydrin (XIX).

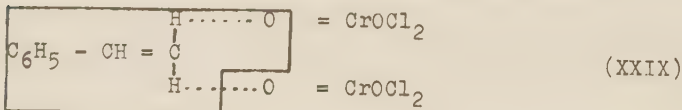
Aromatische Verbindungen erleiden meist Spaltungsreaktionen, doch treten nebenher fast stets auch Anlagerungen auf. Zum Beispiel entsteht aus Styrol ¹⁵⁾ in der Hauptsache Benzaldehyd. Dessen Bildung ist auf die Addition der beiden Moleküle Chromylchlorid an die beiden Seiten der Doppelbindung und nachfolgende Spaltung zurückzuführen:



(XXVIII)

Das Chromyltrichloracetat gibt die gleiche Spaltungsreaktion auch mit aliphatischen Doppelbindungen.

Weiterhin entsteht bei der Chromylchlorid-Oxydation des Styrols in geringer Menge Phenylacetaldehyd, wahrscheinlich durch Anlagerung der beiden Chromylchloridmoleküle an die CH_2 -Gruppe:



(XXIX)

Dieser Reaktion analog ist die Bildung von 2-Indanon (XIII) aus Inden (I) bei der Oxydation mit Chromyltrichloracetat und auch mit Chromsäure-tert.-Butylester.

142. DER MECHANISMUS DER ETARD-REAKTION MIT OLEFINEN

Schon ETARD ¹⁶⁾ berichtete über die Bildung eines Aldehyds bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff Camphen.

HENDERSON und seine Mitarbeiter ¹⁷⁾ benutzten diese Reaktion in größerem Umfang bei ihren Terpen-Forschungen, jedoch ohne großen Erfolg. Sie erhielten stets Gemische von Aldehyden, Ketonen und chlorierten Verbindungen, deren Bestandteile sie nicht identifizierten.

Von ähnlichen Ergebnissen berichtet auch BREDT ¹⁸⁾.

In jüngster Zeit untersuchten CRISTOL und EILAR ²⁾ die Einwirkung von Chromylchlorid auf Olefine. Für ihre systematischen Forschungen wählten sie Cyclohexen, n-Hexen und andere einfache Olefine anstelle der unübersichtlichen Terpene als Ausgangsmaterial. Zu ihrer eigenen Überraschung erhielten die beiden Autoren neben geringen Spuren von Aldehyden als Hauptprodukt (in 35-50% Ausbeute) trans-Chlorhydrine aus aliphatischen Olefinen.

Aus Styrol und Stilben entstand bei ihren Untersuchungen in der Hauptsache Harze neben sehr geringen Mengen von Benzaldehyd. (Es sei schon vorausgeschickt, daß HENDERSON und Mitarb. ¹⁷⁾ die beiden letztgenannten Verbindungen in guter Ausbeute mit Hilfe von Chromylchlorid zu Benzaldehyd oxydieren konnten.)

CRISTOL und EILAR ²⁾ untersuchten nun die Umsetzung aliphatischer Olefine mit Chromylchlorid im einzelnen und entwickelten aus ihren Beobachtungen einen Reaktionsmechanismus. Dieser gilt zwar nur für den Spezialfall der Bildung von Chlorhydrinen aus Olefinen und läßt die Oxydation der Doppelbindung zu Aldehyden völlig unberücksichtigt.

Die von den beiden genannten Forschern berichteten Tatsachen sind jedoch von allgemeiner Bedeutung und gehören daher zu den Grundlagen einer theoretischen Betrachtung. Zudem ergänzen sie sich trefflich mit unseren eigenen Beobachtungen:

Die Oxydation aliphatischer Doppelbindungen mit Chromylchlorid

a) Endprodukte

Es entsteht als einziges isolierbares Produkt das trans-Chlorhydrin in 35-50% Ausbeute. Cyclohexen gibt trans-2-Chlorcyclohexanol (42% Rohausbeute). Aliphatische Olefine des Typs $R-CH=CH_2$ liefern primäre, β -chlorierte Alkohole ($R-CHCl-CH_2OH$)

b) Zusammensetzung des Chromkomplexes

Nur in der Siedehitze entstand aus Cyclohexen und einer Lösung von überschüssigem Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff ein Komplex von der Zusammensetzung Cyclohexen/Chromylchlorid 1:2, wie sie alle früheren Autoren angeben.

Bei $0^\circ C$ und Chromylchloridüberschuß bildete sich ein Addukt von dem ungefähren Molverhältnis 1:1,5, bei $-20^\circ C$ von 1:1,2.

Bei einem Überschuß von Cyclohexen entstand in der Kälte ein Komplex vom Molverhältnis 1:1.

Es gelang nicht, den Komplex zu reinigen, um gute Analysen zu erhalten, da sich kein Lösungsmittel zum Umkristallisieren finden ließ.

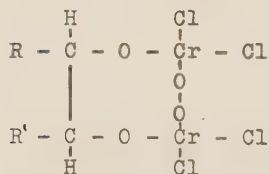
c) Reaktionsgeschwindigkeit

Eine Titration von Cyclohexen mit einer verdünnten Standardlösung von Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff ergab, daß das erste Mol CrO_2Cl_2 sehr rasch reagiert, während sich das zweite Mol wesentlich träger umsetzt.

d) Hydrolyse

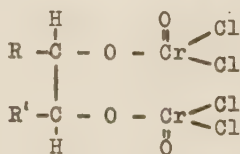
Die Hydrolyse des 1:2-Komplexes ergab stets nur das trans-Chlorhydrin, und keinerlei trans-Diol, auch wenn sie in wäßriger Natriumbicarbonatlösung vorgenommen wurde.

Dies widerlegt die von SWORD¹⁹⁾ vorgeschlagene Komplexformeln:



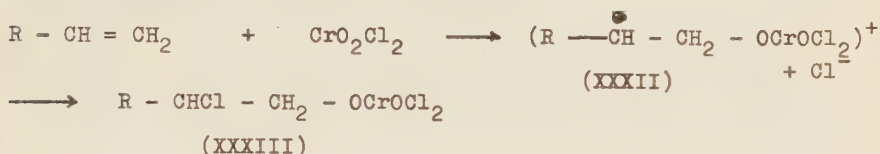
(XXX)

oder

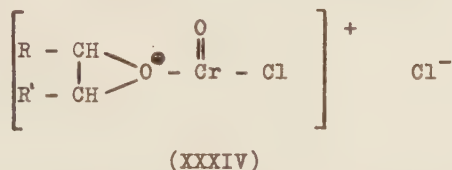


(XXXI)

CRISTOL und EILAR nehmen nun an, daß die Reaktion von Chromylchlorid mit Olefinen nach dem allgemeinen Mechanismus der Bromaddition an Olefine verläuft, wobei sich ein CrO_2Cl -Fragment an die eine Seite der Doppelbindung anlagert. Das so gebildete positive Ion reagiert vermutlich in einem nachfolgenden Schritt mit einem Chlorion (oder Chlorionendonator) zu der Verbindung (XXXIII):



Das Zwischenprodukt (XXXII) kann als Carbenium-Ion geschrieben werden. Man kann es aber auch als Dreiring-Verbindung formulieren wie zum Beispiel bei der Bromaddition, um den sterischen Verlauf der Anlagerung zu erklären:



Diese Deutung bietet eine wesentliche Schwierigkeit: Sie läßt nämlich die Rolle des zweiten Moleküls Chromylchlorid in dem Anlagerungskomplex völlig ungeklärt, worauf CRISTOL und EILAR selbst hinweisen:

"Die Stellung des überschüssigen Chromylchlorids ist nicht klar. Den Beweis, daß es nicht wie in (XXX) oder (XXXI) gebunden ist, ergibt die Tatsache, daß die Hydrolyse nur wenig 6-wertiges Chrom liefert. Dies führt zu der Annahme, daß der Überschuß an einer Oxydations-Reduktions-Reaktion teilhat, die zur Zerstörung des Cyclohexanringes führt."

Außerdem gilt die Deutung von CRISTOL und EILAR nur für den Spezialfall, daß das Olefin von nur einem Chromylchloridmolekül, das dabei in den vierwertigen Zustand übergeht, um zwei Stufen oxydiert wird. (Die Bildung des Chlorhydrins verhindert offensichtlich die Weiteroxydation durch ein zweites Chromylmolekül,

da das Halogen der Einwirkung des elektrophilen Chromylchlorids 20) erheblichen Widerstand entgegensetzt.)

Für die Deutung der Tatsache, daß Olefine auch zu Aldehyden oxydiert werden (was einem Übergang von 4 Wertigkeitsstufen entspricht), ist die Frage nach der Bindungsart und Reaktionsweise des zweiten Chromylmoleküls von entscheidender Wichtigkeit.

Zunächst sollen hier aus unseren eigenen Forschungen einige Grundtatsachen noch einmal aufgezählt werden, die für das Verständnis der Reaktion grundlegend sind, und die sich mit den Beobachtungen von CRISTOL und EILAR zum Teil vorzüglich ergänzen.

Die Oxydation aliphatischer Olefine mit Chromyltrichloracetat:

- a) Bei der Oxydation aliphatischer Olefine mit Chromyltrichloracetat entstehen in der Hauptsache Aldehyde.
Normalkettige Olefine ergeben einfache Aldehyde, ringförmige geben Dialdehyde. Die Ausbeuten bewegen sich zwischen 30 und 70%. Zum Beispiel geht Cyclohexen in Adipinsäuredialdehyd über.
- b) Bei der Oxydation von Cyclohexen konnte in einigen Fällen als Nebenprodukt (5-10%) Trans-cyclohexan-diol isoliert werden.
- c) Bei der Umsetzung von Cycloocten mit Chromyltrichloracetat erhielten wir bei einigen Versuchen in geringer Menge als Nebenprodukt Cycloocten-Epoxyd (Hauptprodukt war, wie stets, Korksäuredialdehyd).

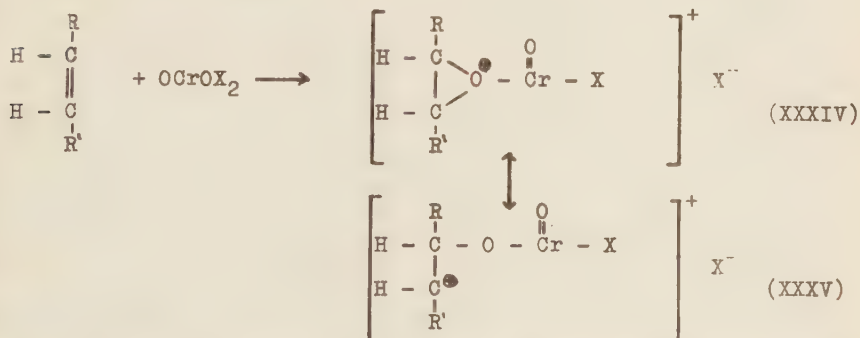
Die Oxydation von Cycloocten mit Chromylbenzoat lieferte das **Epoxyd** sogar als Hauptprodukt in ca. 25% Ausbeute.

Bei anderen Versuchen erhielten wir statt des Cycloocten-Epoxyds ein Gemisch isomerer Diole. Diese Verbindung geht nämlich infolge eines transannularen Effekts bei der Verseifung in ein Gemisch von Trans-1,2-cyclooctan-diol und Trans-1,4-cyclooctan-diols über ¹⁰⁾.

Theoretische Deutung der Versuchsergebnisse:

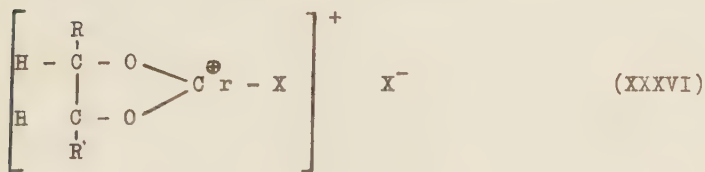
Die Bildung eines Epoxyds bei der Oxydation des Cyclooctens mit Chromyltrichloracetat läßt sich nur so deuten, daß sich in der ersten Stufe tatsächlich das schon auf Seite 35 formulierte cyclische Zwischenprodukt (XXXIV) ausbildet.

(Im folgenden ist allgemein für die Chromylverbindung die Bezeichnung CrO_2X_2 gebraucht, wobei X einen einwertigen Säurerest bedeutet, wie auch schon auf Seite 5:

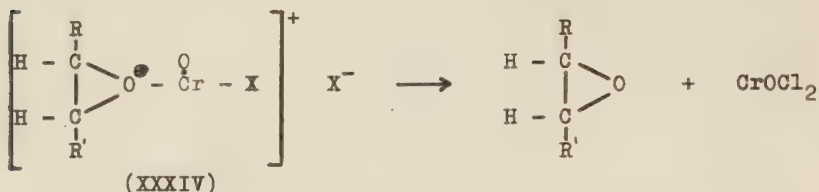


Dieses cyclische Oxoniumion (XXXIV), das dem Bromkation bei der Bromaddition an Olefine analog ist, steht mit dem Carbeniumion (XXXV) in einem mesomeren Gleichgewicht.

Ein ebenfalls denkbares Ion der Struktur (XXXVI) kann bei dieser Reaktion auf keinen Fall auftreten, da sich sonst cis-Diole bilden müßten. Hiermit steht die Chromyloxydation im Gegensatz zu der Oxydation der Olefine mit Permanganat oder Osmiumtetroxyd, die ja eine cis-Addition bewirken.



Die Epoxydbildung läuft dann leicht nach dem folgenden Schema weiter:



Dieser Reaktionsablauf kann, um dies ausdrücklich zu betonen, nur dann in Erscheinung treten, wenn sich nur ein Molekül der Chromylverbindung an die Doppelbindung angelagert hat. Dies kommt nur dadurch zustande, daß das 1:1-Additionsprodukt aus der Tetrachlorkohlenstofflösung in fester Form ausfällt, bevor es mit einem zweiten Chromylmolekül zu reagieren vermag. Bei der Oxydation mit Chromyltrichloracetat lagert sich dieses zweite Molekül -im Gegensatz zu der Umsetzung mit Chromylchlorid- so rasch an, daß auch bei einem mehrfachen Überschuß an Olefin in der Hauptsache Aldehyde gebildet werden.

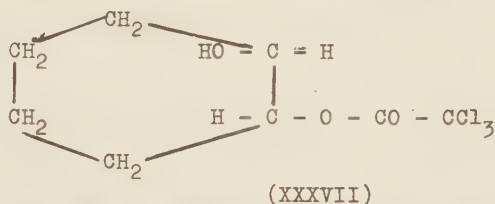
Hält man den Komplex in Lösung, was man ohne Änderung des Reaktionsweges durch Zusatz von 20 Prozent an sorgfältig getrocknetem Dioxan oder Aceton erreichen kann, und nimmt man das Chromyltrichloracetat im Überschuß, so bilden sich keine Diole oder Epoxyde.

Die Bildung von Trans-Diolen läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

Am naheliegendsten ist die Annahme, daß das Epoxyd bei der Hydrolyse ganz oder teilweise unter Wasseranlagerung in das trans-Diol übergeht



Es läßt sich aber auch die Möglichkeit nicht ganz ausschließen, daß analog der trans-Chlorhydrinbildung bei der Umsetzung von Olefinen mit Chromylchlorid (s.S. 35) sich mit Chromyltrichloracetat zunächst ein trans-2-Trichloracetoxy-Alkohol bildet, zum Beispiel aus Cyclohexen Trans-2-trichloracetoxy-cyclohexanol



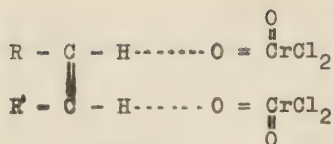
das dann ohne Änderung der Konfiguration zum Trans-diol verseift wird.

Dies würde allerdings bedeuten, daß sich das Diol gleichzeitig durch zwei konkurrierende Reaktionen bildet, nämlich über das Epoxyd und über (XXXVII). Da jenes nachgewiesen ist, dieses aber nicht, so hat die erste Deutungsmöglichkeit die größere Wahrscheinlichkeit für sich, ohne daß jedoch die zweite ganz auszuschließen wäre.

Nun kommen wir zum wichtigsten Problem, nämlich der Oxydation von Olefinen mit Chromylverbindungen zu Aldehyden:

Grundsätzlich ist, wie schon betont, hierzu die Anlagerung von zwei Chromylmolekülen an das Olefin nötig. Die Addition geht in 2 Stufen vor sich. Dies ist nicht nur aus dem Vorstehenden ersichtlich, sondern auch aus der einfachen kinetischen Überlegung, daß sonst 2 Chromylmoleküle und ein Olefinmolekül gleichzeitig zusammentreffen müßten, und ein solcher Fall hat gegenüber einem Zweierstoß nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Aus dem Vorstehenden geht weiter hervor, daß die beiden Chromylmoleküle nicht gleichartig gebunden sein können. Die schematische Formulierung von HARTFORD und DARRIN ⁴⁾



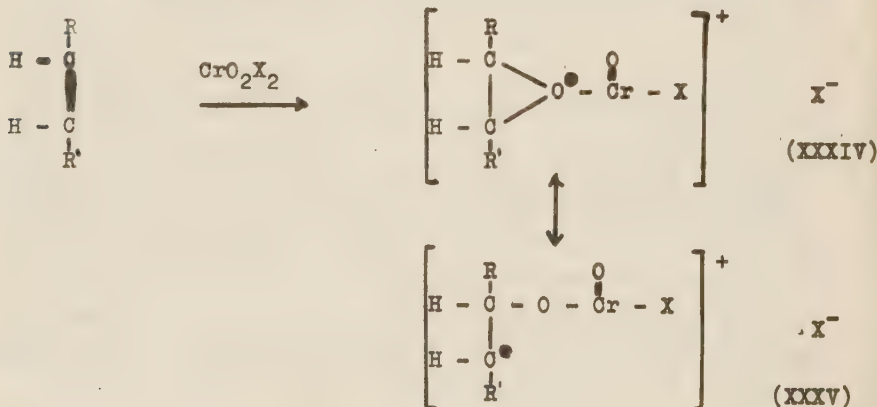
(XXXVIII)

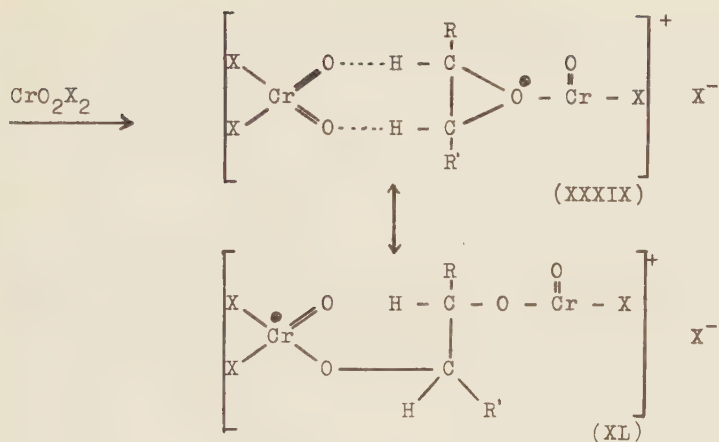
hält daher zumindest in diesem Fall einer genaueren Betrachtung nicht stand.

Eine Wasserstoffbrückenbindung in ihrem Sinne ist daher, wenn überhaupt, nur für das zweite Molekül der Chromylverbindung denkbar.

Für die Bindung dieses zweiten Moleküls ist außerdem noch eine Formulierung möglich, nämlich über eine Cr - O - C - Bindung, wobei das Chrom dieses zweiten Moleküls zunächst die Oxydationsstufe VI noch beibehält.

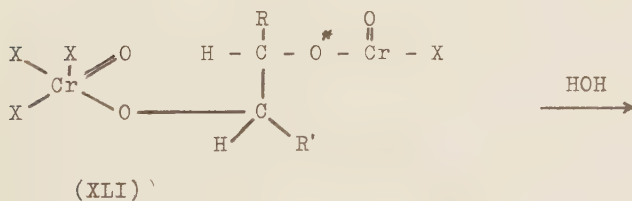
Man kommt vielleicht der Wahrheit am nächsten, wenn man diese beiden Möglichkeiten kombiniert. Dies führt zu der Bindungsart eines Molekelkomplexes, bei dem das 6-wertige Chrom infolge seines Oxydationspotentials als Elektronenacceptor fungiert ²¹⁾ Die Bildung des 1:2-Olefin-Chromyl-Komplexes kann man daher folgendermaßen formulieren:



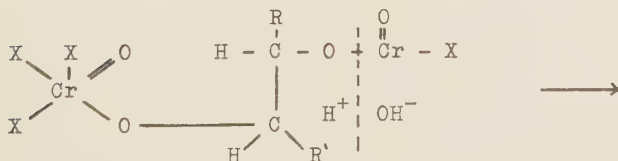


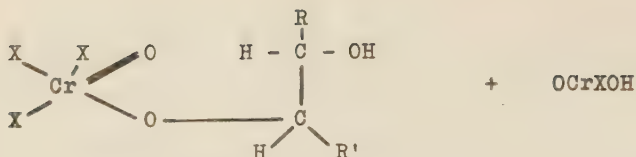
Die Hydrolyse des 1:2-Komplexes verläuft über das Ion (XL), wobei sich dann der Aldehyd bildet.

Infolge seiner positiven Ladung am Chrom können wir (XL) schematisch auch der Einfachheit halber in der folgenden Weise schreiben, wobei wir die Koordinationszahl 4 des 6-wertigen Chroms außer acht lassen:



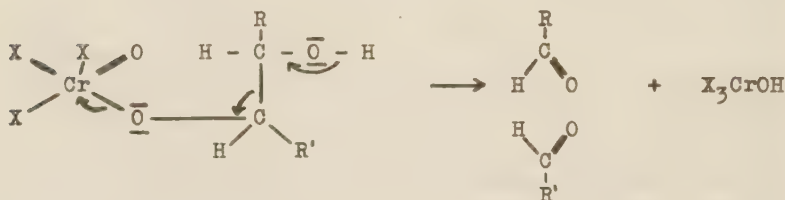
Die Hydrolyse setzt an dem mit einem Stern gekennzeichneten O-Atom ein:





(XLII)

Nach der Entstehung der OH-Gruppe tritt die oxydierende, d.h. elektronenziehende Wirkung des 6-wertigen Chrms in Erscheinung. Der Ionenmechanismus ist demjenigen gleich, der für die Glykolspaltung mit Bleitetraacetat formuliert wird ²²⁾;



Um zu einem tieferen Verständnis für den hier angegebenen Mechanismus zu kommen, erscheint es notwendig, etwas ausführlicher auf die Begriffe "Wasserstoffbrückenbindung" und "Molekelkomplex" einzugehen.

Von einer eingehenden Darstellung dieser Begriffe aus soll dann versucht werden, alle Erscheinungen der Etard-Reaktion unter einem einheitlichen theoretischen Gesichtspunkt zu betrachten. Wir halten uns in den folgenden Ausführungen im wesentlichen an das Werk von STAAB ²¹⁾.

143. DIE STRUKTUR DER ETARD-KOMPLEXE

Die Etard-Reaktion beschäftigt sich in der Hauptsache mit der Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

(Die Oxydation von hydroxylhaltigen Verbindungen mit Chromylverbindungen folgt schon bekannten Reaktionsmechanismen und soll hier nicht erörtert werden.)

Bei den Kohlenwasserstoffen müssen wir 3 Gruppen unterscheiden, die eine verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigen, und deren

Oxydationsmechanismen ebenfalls nicht ganz gleichartig sind, nämlich Aromaten, Olefine und gesättigte aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Wir beginnen mit den Aromaten. In diesen Abschnitt fällt der Prototyp der Etard-Reaktion, die Oxydation von Toluol zu Benzaldehyd. Der besseren Übersicht halber seien einige Grundtatsachen vorausgeschickt:

Die Reaktion mit Chromylverbindungen verläuft am leichtesten mit methylsubstituierten Aromaten. Xylole werden leicht zu Methyl-Benzaldehyden (Tolualdehyden) oxydiert. Chromylchlorid ist das beste Reagens für diese Umsetzung überhaupt. Unsubstituiertes Benzol reagiert etwas langsamer und geht in Chinon über. Substitution mit Nitrogruppen verlangsamt die Reaktion erheblich. Nitrobenzol gibt einen Komplex, der bei der Hydrolyse das Ausgangsmaterial zurückliefert. Ebenso verhält sich o-Nitrotoluol, während p-Nitrotoluol in normaler Reaktion p-Nitrobenzaldehyd ergibt. Aus Aromaten mit zwei Nitrogruppen erhält man überhaupt keine Chromylchlorid-Additionsprodukte mehr. In allen geschilderten Fällen setzt sich der gebildete Chromkomplex aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff und Chromylchlorid im Verhältnis 1:2 zusammen.

Diese Tatsachen sollen nun im Lichte der vorangegangenen theoretischen Ausführungen betrachtet werden. Aus diesen geht hervor, daß eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie sie HARTFORD und DARRIN annehmen, um die erwähnte Rückbildung der Ausgangsprodukte bei Nitrobenzol und o-Nitrotoluol zu erklären, nicht möglich ist, da die Polarisierung der C - H - Bindung viel zu gering ist, als daß sich eine Wasserstoffbrücke bilden könnte. Außerdem müßte beim o-Nitrotoluol der Chromylchlorid-Additionskomplex am leichtesten entstehen, da bei dieser Verbindung infolge der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe die C - H - Bindungen am stärksten polarisiert sind. Dies widerspricht jedoch den oben angeführten Tatsachen.

Dagegen sprechen alle Tatsachen dafür, daß sich aus den aromatischen Verbindungen mit Chromylchlorid Molekelkomplexe bilden. In diesen stellt das Chromylchlorid den elektrophilen Partner dar, und die aromatische Substanz den benzoiden oder nucleophilen

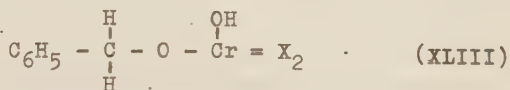
Partner. Es soll nun zunächst untersucht werden, ob die Etard-Komplexe der Aromaten dem π - oder dem σ -Komplextyp angehören. Grundsätzlich verläuft auch die Bildung der σ -Komplexe über den π -Bindungszustand.

Wir werden uns also die Entstehung eines Chromylchlorid-Toluol-Komplexes folgendermaßen vorzustellen haben:

In der ersten Phase der Reaktion tritt ein Molekül des elektrophilen Chromylchlorids in Wechselwirkung mit der π -Elektronenwolke des Toluols, wobei sich eine nicht lokalisierte π -Komplexbindung ausbildet. Dieser Schritt ist reversibel.

In der zweiten Phase folgt die Entstehung einer σ -Bindung. Dies kann aber nicht nach der Art eines echten σ -Komplexes geschehen, da hierfür zwei grundlegende Voraussetzungen fehlen: Da die Chromylverbindung keinerlei Wasserstoff enthält, kann sie natürlich auch nicht als Protonen-Donator fungieren. Andererseits ist das Toluol-Molekül aber auch gar nicht fähig, ein Proton unter Ausbildung eines Carbenium-Ions anzulagern. Trotzdem kommt es zu einem σ -Komplex-ähnlichen Zustand. Das geschieht so, daß die Chromylverbindung infolge ihrer Oxydationswirkung ein Hydrid-Ion aus der Methylgruppe entfernt. Auf diese Weise entsteht wirklich eine bipolare Struktur aus dem resonanzstabilisierten Carbenium-Ion und einem negativen (substituierten) Chromsäure-Ion, die einem normalen σ -Komplex außerordentlich ähnlich ist.

Ob die Reaktion nun auf der Stufe dieses σ -Komplex-ähnlichen Zustandes stehen bleibt, oder ob sich eine definierte C - O - Cr-Bindung bildet, nach der folgenden Formel



läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Höchstwahrscheinlich haben wir es mit einem resonanzstabilisierten Zwischenzustand zwischen einem σ -Komplex und einer definierten C - H - Cr - Bindung zu tun. Auch mit den räumlichen Verhältnissen steht eine solche Vorstellung durchaus in Übereinstimmung.

Die Anlagerung des zweiten Moleküls der Chromylverbindung verläuft ebenfalls über die Stufe eines π -Komplexes. Aller Wahrscheinlichkeit nach bleibt die Reaktion schon auf dieser Stufe stehen, da die Entfernung eines weiteren Hydrid-Ions das Auftreten eines doppelt positiv geladenen Carbeniumions zur Folge hätte, was aus energetischen Gründen völlig ausgeschlossen erscheint.

Wir haben uns den Komplex also in einer Art "sandwich"-Form vorzustellen, bei der die Ebene des Benzolringes sich zwischen den beiden Molekülen der Chromylverbindung befindet.

Der Umstand, daß die erste Phase der Reaktion auf der Rolle der aromatischen Verbindung als Elektronen-Donator beruht, erklärt nun zwanglos, daß die Einführung einer Nitrogruppe in das benzoide System dessen Reaktionsfähigkeit stark herabsetzt, da ja die Nitrogruppe das Ionisationspotential des Aromaten stark erhöht. Umgekehrt reagiert Toluol leichter als das unsubstituierte Benzol, da die Einführung einer Methylgruppe, wie schon im vorigen Abschnitt gezeigt, das Ionisationspotential herabsetzt. Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Xylole im Vergleich zum Toluol liegen keine Untersuchungen vor.

Die hier vorgetragene Komplextheorie erklärt auch die Tatsache, daß o- und p-Nitrotoluol auf gleiche Weise Chromylkomplexe bilden, von denen der eine -der mit o-Nitrotoluol- bei der Hydrolyse das Ausgangsmaterial zurückliefert, während der p-Nitrotoluol-Komplex hierbei p-Nitro-benzaldehyd ergibt. Die Struktur beider Additionsverbindungen dürfte weitgehend die eines π -Komplexes sein.

Bei der Hydrolyse des Toluol-Komplexes tritt wahrscheinlich intermediär eine Benzylalkohol-Gruppierung auf, die jedoch sofort von dem zweiten Molekül der Chromylverbindung weiter zur Aldehydstufe dehydriert wird. Dies gilt sinngemäß für die Oxydation aller aromatischen Substanzen mit Chromylverbindungen.

IR-spektroskopische Untersuchungen der Etard-Komplexe dürfte hauptsächlich ein Resultat erbringen, wenn in diesen Komplexen definierte C - O - Cr - Bindungen vorliegen. Für eine solche Untersuchung eignet sich aber kein Komplex mit Chromyl-

trichloracetat oder einer anderen "organischen" Chromylverbindung, da diese bereits C - O - und C = O - Gruppierungen enthalten. Es käme in diesem Falle nur ein Komplex mit Chromylchlorid in Frage. Dies muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, da die vorliegende Arbeit nur der Oxydation mit den neuen "organischen" Chromylverbindungen gewidmet ist.

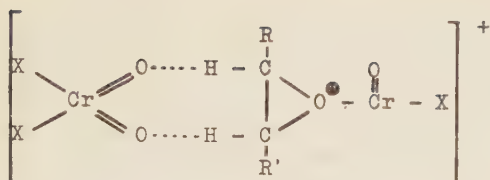
Hingegen müßten theoretisch beim Vorliegen eines Molekelkomplexes spektroskopische Forschungen im UV- und im sichtbaren Bereich weiterführen, da die Ausbildung eines solchen Komplexes stets mit einer erheblichen Farbvertiefung verbunden ist. Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, daß bis jetzt kein Lösungsmittel bekannt ist, in dem sich Etard-Komplexe unzersetzt lösen.

Wir kommen nun zu der Oxydation der zweiten Gruppe von Kohlenwasserstoffen, nämlich der der Olefine. Sie wurde schon ausführlich behandelt. Zusammenfassend können wir folgendes feststellen:

Die erste Phase der Addition einer Chromylverbindung an ein Olefin ist, wie stets bei einer Addition an eine Doppelbindung, die Ausbildung eines π -Komplexes. Diese Phase wird jedoch rasch durchlaufen, und es entsteht in der zweiten Reaktionsstufe ein positives Ion mit Carbenium-Oxonium-Tautomerie. Es sei hier noch einmal formuliert

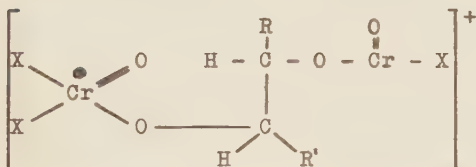


Dies dürfte die wahre Struktur der Olefin-Chromyl-Komplexe 1:1 darstellen. Zweifelhaft ist dagegen die Bindungsart des zweiten Moleküls der Chromylverbindung in den 1:2-Komplexen. Die Versuchsergebnisse vom CRISTOL und EILAR lassen sich nur so deuten, daß eine reversible Anlagerung dieses zweiten Moleküls möglich ist. Der Gedanke, daß sich hier Wasserstoffbrücken ausbilden, nach der Art des schon erwähnten Ions (XXXIX)



ist nicht von der Hand zu weisen, da durch die Anlagerung des ersten Moleküls der Chromylverbindung an das Olefin die C - H - Bindungen zweifellos stärker polarisiert werden.

Für die Entstehung von Aldehyden, wie wir sie bei der Verwendung von Chromyltrichloracetat beobachteten, ist die Formulierung (XL)



zweifellos die richtige, zumal der Verlauf der Hydrolyse dann an bereits bekannte Mechanismen (Glykolspaltung) anschließt.

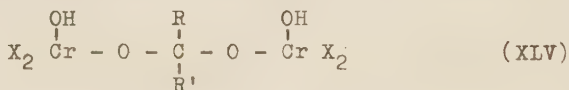
Ob allerdings zwischen den Strukturen (XXXIX) und (XL) tatsächlich ein mesomeres Gleichgewicht zu existieren vermag, bleibt eine offene Frage.

Die Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe erlaubt keine so ausführliche Deutung über Zwischenkomplexe. Hier kann, wie auch bei der normalen Chromschwefelsäure-Oxydation, der erste Schritt nur in der Entfernung eines Hydrid-Ions aus dem Paraffin bestehen. Das Auftreten von Carbenium-Ionen bei der Oxydation tertiärer C - H - Gruppierungen ist schon bekannt ³⁾. Für die Bildung solcher Carbenium-Ionen spricht auch die Tatsache, daß unverzweigte Kohlenwasserstoffe viel schwerer von Chromylverbindungen angegriffen werden als verzweigte.

Nach der Entfernung eines Hydrid-Ions kann in dem inerten Lösungsmittel, in dem die Etard-Reaktion ja durchgeführt wird, die zweite Stufe der Oxydation nur in der Ausbildung einer C - O - Cr - Bindung bestehen:

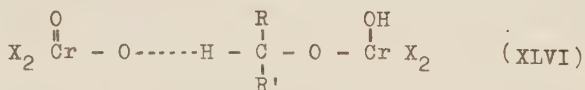


Für die Anlagerung des zweiten Moleküls der Chromylverbindung gibt es wieder 2 Deutungsmöglichkeiten. Eine Entscheidung darüber ließe sich nur dann treffen, wenn sich über die Polarisierung der C - H - Bindung in der obigen Verbindung (XLIV) eine eindeutige Aussage machen ließe. Bei einem sekundären Alkohol $RR'CHOH$ ist eine Dehydrierung in der Art möglich, daß zuerst von der OH - Gruppe ein Proton entfernt wird, worauf sich dann unter Ausbildung einer C = O - Doppelbindung der zweite Wasserstoff als Hydrid-Ion ablösen kann. In unserem Fall (XLIV) ist es jedoch fraglich, ob die Elektronendichte zwischen C und H groß genug ist, um die Ablösung eines Hydrid-Ions zu gestatten, da wir mit dem elektronen-ziehenden Einfluß des 4-wertigen Chroms rechnen müssen. Für den Fall, daß eine Entfernung des Hydrid-Ions doch möglich ist, ist der 1:2-Komplex folgendermaßen zu formulieren:



Die Hydrolyse von (XLV) läuft dann über die Hydratform des Ketons zu diesen selbst.

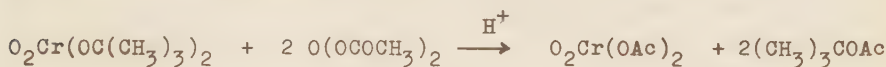
Für den Fall, daß die C - H - Bindung (XLIV) zu ungünstig polarisiert ist, als daß sich ein Hydrid-Ion ablösen könnte, bleibt für das zweite Molekül der Chromylverbindung nur eine Wasserstoffbrückenbindung:



Die zweite Stufe der Oxydation geht dann erst bei der Hydrolyse vor sich, wenn sich durch Spaltung der C - O Cr - Bindung intermediär ein Alkohol gebildet hat. Dieser wird dann sofort durch das zweite Molekül der Chromylverbindung in der üblichen Weise zum Keton dehydriert.

144. DIE OPPENAUER-OBERRAUCH-OXYDATION

Zunächst sei die Oxydation aktiver Methylengruppen besprochen. Diese geht nur in Gegenwart von Essigsäure und Essigsäureanhydrid vor sich. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Konzentration dieser Verbindungen ab. Als eigentliches oxydierendes Agens fungiert das Chromylacetat, das sich aus Butylchromat mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid durch Protonenkatalyse leicht bildet:



Die zweite Reaktion verläuft quantitativ nach rechts, da das gebildete Chromylacetat sofort als das eigentliche Oxydationsmittel mit dem Inden reagiert und somit ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Für die angegebene Deutung spricht auch der Umstand, daß man bei diesem Oxydationsverfahren vor der Reaktion das überschüssige Butanol entfernen muß, das man zuerst bei der Herstellung des Butylchromats anwendet (OPPENAUER und OBERRAUCH konnten sich diesen Umstand nicht erklären). Ein starker Überschuß an Butanol würde das Gleichgewicht der zweiten Reaktion eben zu weit nach links verschieben. Der bei der Oxydation gebildete Chromkomplex enthält nach unseren Untersuchungen quantitativ die bei der Reaktion zugesetzte Essigsäure bzw. das Anhydrid.

Es soll nun gezeigt werden, daß der Oxydation von Inden mit tert.-Butylchromat nach OPPENAUER-OBERRAUCH der Mechanismus der Etard-Reaktion zugrundeliegt. Dafür seien die Oxydationsprodukte des Indens, die wir isolieren konnten, aufgeführt:

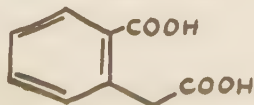
2 - Indanon (XIII)



2-Acetoxy-1-indanon (XLVII)

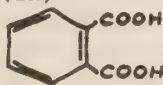


Homophthalsäure (XLVIII)

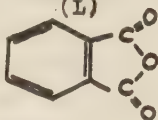


Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid

(IL)



(L)



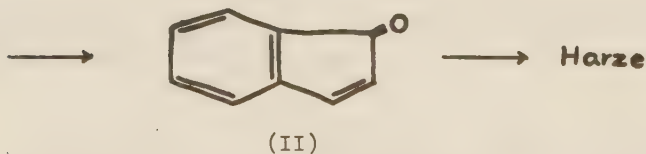
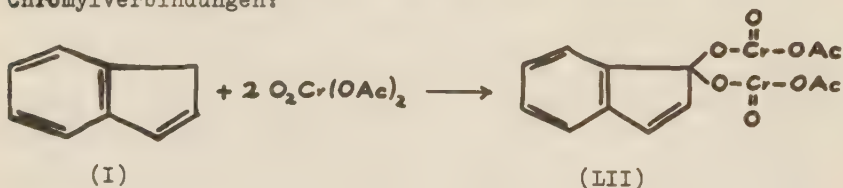
2,3-Benzfluoren (LI)



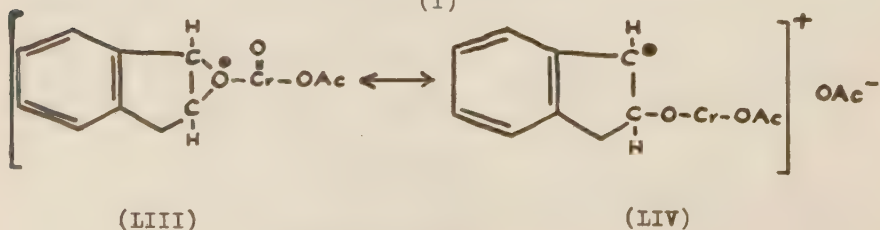
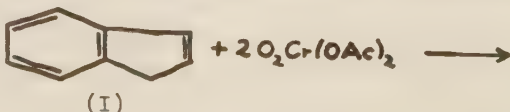
(Indenon) (II)



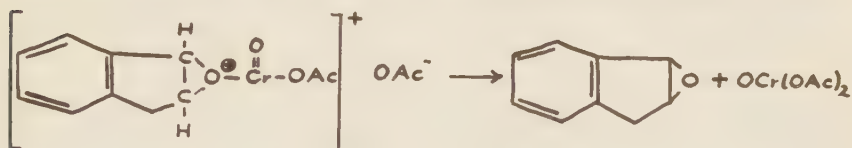
Die Bildung von (II) verläuft nach dem allgemeinen Schema der Oxydation einer Methylgruppe zu einem Keton mittels Chromylverbindungen:



Der Entstehung aller übrigen Oxydationsprodukte liegt ein Angriff des Chromylacetats auf die reaktionsfähige Doppelbindung des Indens zugrunde:



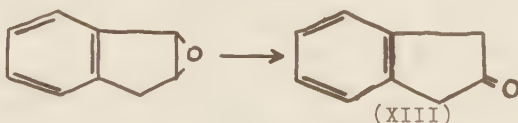
Das Ion (LIII) kann nun auf verschiedene Weise weiter reagieren. Als erste Reaktion kommt die Bildung eines Epoxyds in Frage, wie wir es bei der Oxydation des Cyclooctens mit Chromyltrichloracetat isolieren konnten. Beim Inden fanden wir zwar keine analoge Verbindung, wohl aber deren Folgeprodukte:



(LIII)

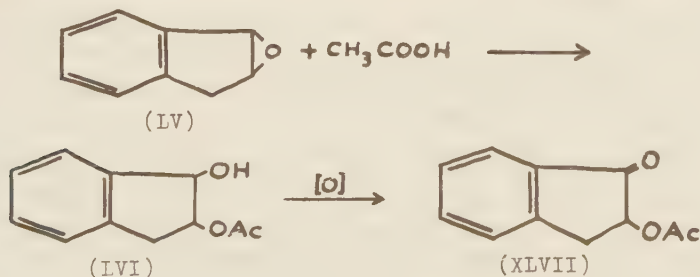
(IV)

Durch einfache Umlagerung entsteht hieraus (XIII)



(XIII)

Des weiteren kann (IV) durch Umsetzung mit Essigsäure in das 2-Acetoxy-1-indanol (LVI) übergehen, das in der Oxydation-smischung sofort zu (XLVII) dehydriert wird:



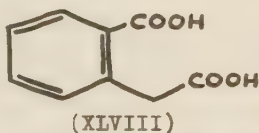
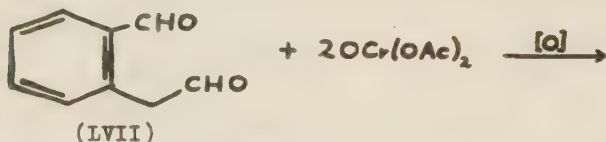
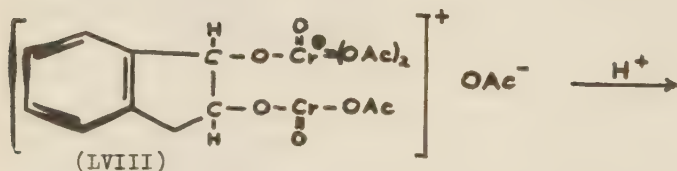
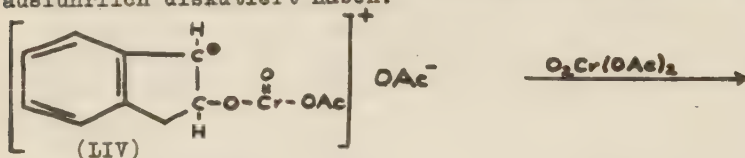
(IV)

(LVI)

(XLVII)

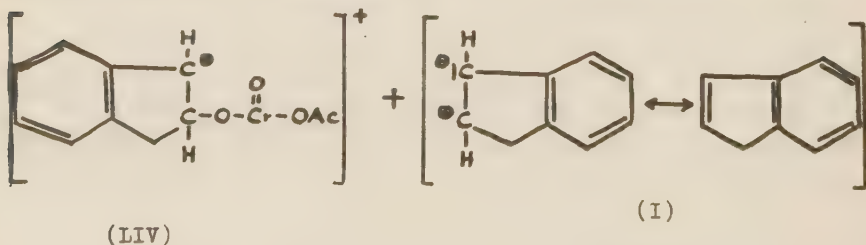
(XLVIII) bildet sich über die Zwischenstufe des sehr unbeständigen Homophthalaldehyds (LVIII) durch eine Spaltung der Doppelbindung. Diese Spaltungsreaktion wird durch Anlagerung eines zweiten Moleküls der Chromylverbindung an die

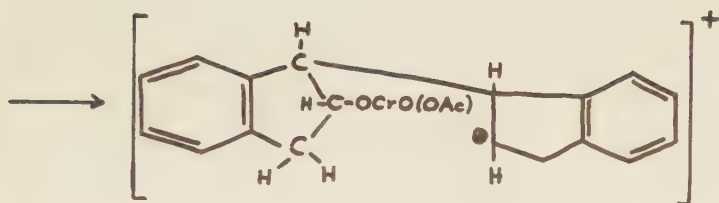
Doppelbindung eingeleitet, wie wir es schon im vorigen Kapitel ausführlich diskutiert haben:



(IL) und (L) gehen aus einer weiteren Oxydation von (XLVIII) an dessen CH_2 -Gruppe hervor. Phthalonsäure, die hierbei intermediär auftreten muß, ist sehr oxydationsempfindlich und konnte daher nicht isoliert werden.

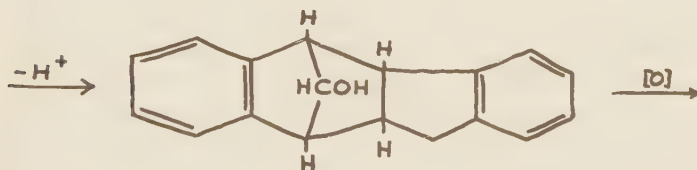
Auch die Entstehung des zunächst als Oxydationsprodukt etwas befremdenden (LI) hat als Ausgangspunkt das Ion (LIV). Dieses kann nämlich in seiner Carbenium-Form mit der Doppelbindung des in der Reaktionsmischung stets vorhandenen, nicht oxydiersten Indens reagieren:





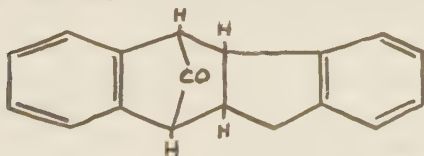
(LVIII)

Dieses Ion (LVIII) kann sich nun durch Austritt eines Protons unter C-C - Verknüpfung stabilisieren. Der Wasserstoff an der CH₂-Gruppe des Indens ist ja schon von Natur aus azid, und seine Beweglichkeit wird durch die benachbarte Chrom(IV)säure-estergruppe noch verstärkt. Diese wird gleichzeitig oder anschließend hydrolytisch abgespalten:



(LIX)

Die endo-Oxymethylengruppe ist in dem oxydierenden Medium nicht beständig und geht in eine endo-Carbonylverbindung über. Diese wiederum unterliegt leicht einer oxydativen Abspaltung, und die endo-Carbonylverbindung ergibt unter Dehydrierung 2,3-Benzfluoren



(LI)

(LIX)



(LXI)

Dies ist der Mechanismus, um die ausschließliche Bildung des 2,3-Isomeren zu erklären. Alle anderen, auf dem Papier formulierbaren Bildungsweisen führen zu den 1,2- und 3,4-Isomeren.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

21. DARSTELLUNG NEUER CHROMYLVERBINDUNGEN

211. Chromyltrichloracetat

20 g Chromtrioxyd
62 g Trichloressigsäureanhydrid
400 ml Tetrachlorkohlenstoff

Das CCl_4 muß sorgfältig getrocknet werden. Man erhitzt es zu diesem Zweck einige Stunden mit Phosphorpentoxyd am Rückfluß und destilliert es dann ab. Die Apparatur muß gegen die Außenluft stets durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenröhrchen abgeschlossen werden.

Trichloressigsäureanhydrid läßt sich nach der Vorschrift von SWARTS ²³⁾ aus Trichloressigsäure durch zehnstündiges Erhitzen mit P_2O_5 auf $200 - 220^\circ$ darstellen. Das Anhydrid muß anschließend über eine gut wirkende Kolonne abdestilliert werden, am besten im Wasserstrahlvakuum, um es rein von der freien Säure zu erhalten. Es ist äußerst hygroskopisch. Man schaltet zwischen Destillationsapparatur und Wasserstrahlpumpe ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenröhrchen.

Das Chromtrioxyd muß möglichst fein gepulvert werden. Wir verwendeten es sowohl in p.a.-Qualität als auch techn. 99%ig. Auffallenderweise setzte sich das letztere rascher um. Das Pulvern des Chromtrioxyds hat in einer Reibschale unter wasserfreiem CCl_4 zu geschehen. Man wiegt am besten 1-2 g mehr ein, um sicher zu sein, daß die gebildete Chromyltrichloracetat-Lösung frei ist von überschüssigem Trichloressigsäureanhydrid. Das überschüssige Chromtrioxyd geht nicht in Lösung und kann nach Ende der Reaktion durch Dekantieren entfernt werden.

Die Chromyltrichloracetat-Lösung erhält man aus den drei oben genannten Komponenten durch Erhitzen am Rückfluß. Der Kühler muß gegen die Luftfeuchtigkeit durch ein P_2O_5 -Trockenrohr isoliert werden. Die Reaktion wird in einem Abzug ausgeführt.

Man kann ihr Einsetzen und Fortschreiten daran erkennen, daß sich das aus dem Rückflußkühler in den Kolben zurücktropfende CCl_4 zuerst gelb und dann tiefrot färbt. Die Reaktion ist dann beendet, wenn das am Boden des Reaktionskolbens liegende Chromtrioxyd ganz oder, falls man es in einem kleinen Überschuß anwendet, bis auf einen geringen Rest in Lösung gegangen ist. Bei der angegebenen Konzentration dauert die Umsetzung etwa 10 Stunden.

Die Chromyltrichloracetat-Lösung ist bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß im Dunkeln unbegrenzt haltbar.

Versuch zur Darstellung von lösungsmittelfreiem Chromyltrichloracetat

3,5 g CrO_3
11 g Trichloressigsäureanhydrid
20 ml CCl_4 (wasserfrei)

Das Chromtrioxyd wurde in einer Reibschale unter dem CCl_4 sorgfältig gepulvert, und die so erhaltene Suspension in einem 100-ml-Kolben zusammen mit dem Trichloressigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Rückflußkühler war durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenröhrchen verschlossen.

Die Entfernung des Tetrachlorkohlenstoffs aus der so erhaltenen tiefroten, ~~an~~ der Luft rauchenden Lösung geschah mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe. Der Kolben mit der Chromyltrichloracetat-Lösung befand sich hierbei in einem kalten Wasserbad. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Kolben war ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenrohr eingeschaltet, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Nachdem das Lösungsmittel vollständig entfernt war, blieb eine tief rotbraune, zum Teil spröde, zum Teil zähe, an der Luft rauchende Masse zurück. Sie löste sich nur zu einem sehr geringen Teil wieder in Tetrachlorkohlenstoff. Dies zeigte, daß das Chromyltrichloracetat im wesentlichen schon zersetzt war.

Daher gelang es auch nicht, das Chromyltrichloracetat im Hochvakuum (0,2 mm) zu sublimieren. Bei niedrigeren Temperaturen fand überhaupt keine Sublimation statt. Erst bei einer Badtemperatur von 200 - 240°C sublimierte eine sehr geringe Menge feiner graugrüner Kristalle. Ihrer Farbe nach stellten sie vermutlich eine Chrom(III)-Verbindung dar.

Der Rückstand war eine schwarze, kohleähnliche Masse.

212. Chromylbenzoat

15 g Chromtrioxyd (0,15 Mol)
34 g Benzoesäureanhydrid (0,15 Mol)
300 ml Tetrachlorkohlenstoff (über Phosphorpentoxyd destilliert)

Man pulvert das Chromtrioxyd sorgfältig in einer Reibschale unter CCl_4 und gibt dann die hellrote Suspension zusammen mit den anderen Komponenten in einen 500-ml-Schliffkolben. Auf diesen setzt man einen Anschütz-Aufsatz, und auf diesen wiederum einen Schlifführer und einen Rückflußkühler (diesen für den Fall, daß die Reaktion durchgehen sollte). Den Kühler verschließt man oben durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr.

Nun erwärmt man den Kolbeninhalt mit Hilfe eines Wasserbades, dessen Temperatur 40 - 45°C beträgt, und rührt kräftig. Im Verlauf von 2-3 Stunden geht das Chromtrioxyd in Lösung, wobei sich das Chromylbenzoat bildet. Die Lösung ist ungefähr 0,5 molar.

Die Chromylbenzoat-Lösung ist sehr zersetzlich. Die Reaktionstemperatur darf 50°C keinesfalls übersteigen! Sobald doch ein gelber Ring am oberen Rand der Flüssigkeit die Entstehung des Zersetzungsproduktes anzeigt, muß die Lösung augenblicklich mit Eiswasser gekühlt und sofort verwendet werden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wächst ebenfalls rasch mit der Konzentration der Chromylbenzoat-Lösung.

Diese ist bei Raumtemperatur nicht lange haltbar und wird am besten sofort für Oxydationszwecke verwendet.

213. Chromylacetat

20 g CrO_3 (0,2 Mol)

20 g Essigsäureanhydrid (0,2 Mol)

200 ml Tetrachlorkohlenstoff (über P_2O_5 destilliert)

Das Chromtrioxyd wird portionsweise unter kräftigem Schütteln zu dem Acetanhydrid in einen 500-ml-Rundkolben gegeben. Hierbei tritt eine starke Wärmeentwicklung auf, und der Kolben muß immer wieder mit kaltem Wasser gekühlt werden. Die Zersetzlichkeit des Chromylacetats macht es nötig, dieses sofort mit dem CCl_4 zu verdünnen.

Die Lösung wird am besten ohne Verzug verwendet.

Verhalten von Chromylacetat-Lösungen beim Erhitzen

20 g CrO_3 (0,2 Mol)

20 g Essigsäureanhydrid (0,2 Mol)

200 ml CCl_4 (über Phosphorpentoxyd destilliert)

Man löst in einem 500-ml-Rundkolben das Chromtrioxyd in kleinen Portionen unter Schütteln und wiederholtem Kühlen des Kolbens mit kaltem Wasser in dem Essigsäureanhydrid auf, verdünnt mit dem Tetrachlorkohlenstoff, setzt einen Rückflußkühler auf, der durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr verschlossen ist, und erhitzt die tiefrote Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach 5 Stunden hat sich der größte Teil des Chromylacetats zersetzt, und als schwärzlich-rotbraune, harzähnliche Masse abgeschieden. Aus der hellroten, überstehenden Flüssigkeit scheidet sich bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur noch etwas Niederschlag ab, bis sie völlig farblos geworden ist.

Der ausgefallene Chromylacetat-Autokomplex löst sich in Wasser glatt mit orangeroter Farbe als Mischung von Chromsäure und Essigsäure.

221. Oxydation mit Chromyltrichloracetat

2211. Cycloolefine

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Das Cycloolefine verwendet man in frisch destilliertem Zustand in einer 7,5-molaren Lösung in wasserfreiem, mehrere Tage über wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Aceton. Zweckmäßig sind Ansätze von 0,1-0,2 Mol. Das Chromyltrichloracetat wird mit 50% Überschuß angewendet, was einem Molverhältnis Cycloolefin-Chromyltrichloracetat wie 1:3 entspricht. Die Darstellung der Chromyltrichloracetat- CCl_4 -Lösung (am besten 0,5 molar) ist schon im Abschnitt über neue Chromylverbindungen beschrieben. Man muß, wie stets bei der Etard-Reaktion, unter strengem Feuchtigkeitsschluß arbeiten, kräftig rühren und gut kühlen. Man läßt innerhalb von 1-2 Stunden die Lösung des Cycloolefins und die des Oxydationsmittels gleichzeitig in den Kolben tropfen. Die Reaktion vollzieht sich fast augenblicklich. Der Zusatz von Aceton zu dem bisher nur in reiner Form üblichen CCl_4 bewirkt, daß der Etard-Komplex nicht aus der Reaktionsmischung ausfällt, sondern gelöst bleibt. Dies bewirkt eine quantitative Umsetzung der Reaktionspartner.

-Bei der bisher üblichen Methode der Etard-Reaktion fiel das Oxydationsprodukt als fester Chromkomplex aus, der dann isoliert und durch Hydrolyse unter gleichzeitiger Reduktion aufgearbeitet wurde. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß der ausfallende Komplex nicht umgesetztes Ausgangsprodukt adsorbiert und so der Oxydation entzieht. Durch das neue Verfahren (als Lösungsmittel CCl_4 und Aceton im Verhältnis 4:1) wird auffallenderweise die Selektivität der Reaktion nicht beeinträchtigt.-

Das Aceton ist allerdings gegenüber der Oxydationswirkung des überschüssigen Chromyltrichloracetats nicht völlig resistent. Es wird aber bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden nur geringfügig angegriffen. Wir konnten Spuren von Methylglyoxal durch sein bei 296° schmelzendes Dinitrophenylhydrazon nachweisen. Immerhin erscheint es notwendig, sofort nach dem Ende

der Oxydationsreaktion das überschüssige Chromyltrichloracetat sowie den gelösten, vierwertigen Chrom enthaltenden Komplex zu reduzieren. Als bestes Reduktionsmittel hat sich wasserfreie Oxalsäure in Aceton erwiesen.

-Die in einer solchen Lösung sich durch Kondensation des Acetons sich bildenden Verbindungen Mesityloxyd und Diacetonalkohol verbleiben nach der Aufarbeitung bei den entstandenen Dialdehyden, lassen sich aber bei der Destillation infolge ihres tieferen Siedepunktes leicht abtrennen. Es ist zweckmäßig, mit einer ganz frisch dargestellten Oxalsäurelösung zu reduzieren. Die bei unseren Versuchen auftretenden Mengen an Aceton-Kondensationsprodukten betrugen im Durchschnitt etwa 10 g.-

Die Oxalsäurelösung kann nicht auf einmal zugegeben werden, sondern muß langsam zugetropft werden, da die Reduktion mit einer starken Wärmetönung verbunden ist. Sie ist nach einigen Stunden vollständig. Zur Aufarbeitung hat sich nach eingehenden Versuchen als einfachste und beste Methode die Wasserdampfdestillation erwiesen. Die grün gefärbte, reduzierte Reaktionsmischung kann aber nicht ohne weiteres dieser Operation unterworfen werden, da das in ihr enthaltene Aceton eine Abtrennung der Dialdehyde, die stark wasserlöslich sind, aus dem Destillat unmöglich machen würde. Daher muß man zuerst das Aceton und, damit dieses quantitativ entfernt wird, auch einen Teil des CCl_4 abdestillieren.

-Hierzu muß man, wie stets, wenn man Lösungsmittel von den Aldehyden abdestilliert, eine gut wirkende Kolonne mit Rücklauf benutzen, um eine Verflüchtigung der Aldehyde mit den Lösungsmitteln hintanzuhalten. Es ist nicht nötig, ja sogar ungünstig, das CCl_4 vollständig durch Destillation zu entfernen, da bei einer derartigen Konzentrierung die überschüssige Oxalsäure zu Kondensationsreaktionen der gebildeten Aldehyde Anlaß geben könnte.-

Von dem Wasserdampfdestillat trennt man die schwerere organische Phase (CCl_4 und auch Chloroform, das aus der Zersetzung der Trichloressigsäure stammt) ab, sättigt die wäßrige Phase mit Kochsalz, da die Dialdehyde alle sehr gut wasserlöslich sind, und äthert sie mehrfach aus. Die beiden organischen Phasen werden dann vereinigt, sorgfältig mit festem Natriumbicarbonat von Säurespuren befreit, die die Aldehyde hartnäckig begleiten und

deren Dunkelfärbung beim Aufbewahren hervorrufen, und destillativ aufgearbeitet.

Die Rückstände der Wasserdampfdestillation stellen violette Lösungen von Chrom(III)oxalaten dar. Sie enthalten stets noch eine gewisse Menge an Dialdehyden, die, da sie wahrscheinlich polymer sind, nicht mit Wasserdampf übergehen. Da sie aber bei der Destillation depolymerisieren und daher wie Monomere destilliert werden können, gewinnt man sie aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation durch Ausäthern oder durch Extraktion im Flüssigkeitsextraktor und vereinigt die mit der Hauptmenge der Aldehyde.

-Voraussetzung ist jedoch eine mehrstündige Wasserdampfdestillation, damit die Trichloressigsäure, die sich in siedendem Wasser nach der Gleichung



zersetzt, quantitativ verschwunden ist, da sonst ihre in den meisten organischen Solventien löslichen Chromsalze mit in den Äther gehen.-

Das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zurückbleibende Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nachdem bei 30-35° Diacetonalkohol und Mesityloxyd übergegangen sind, destillieren die Dialdehyde bei ihren charakteristischen Siedepunkten.

22111. Oxydation von Cycloocten

48 g Chromtrioxyd (0,48 Mol)
150 g Trichloressigsäureanhydrid (0,48 Mol) in
800 ml CCl_4 (wasserfrei über Phosphorpentoxyd destilliert)
16,5 g Cycloocten (0,15 Mol), (frisch über Stickstoff destilliert)
200 ml Aceton (wasserfrei, über Natriumsulfat getrocknet)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Als Ausgangsmaterial fand "Cycloocten, rein" der BASF, Ludwigs-hafen, Verwendung.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-rührer, 2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenröhrchen.

Der Dreihalskolben befindet sich während der Oxydation und der nachfolgenden Reaktion der Chromverbindungen ständig in einem kalten Wasserbad. Der Kolbeninhalt wird während der ganzen Zeit kräftig gerührt.

Man läßt die beiden oben angegebenen Lösungen im Verlauf einer Stunde gleichzeitig in den Kolben tropfen, wartet noch 15 Minuten, damit die Umsetzung des Cyclooctens mit Sicherheit vollständig ist, und tropft dann innerhalb einer weiteren Stunde eine ganz frisch bereitete Lösung von 50 g wasserfreier Oxalsäure in 350 ml wasserfreiem Aceton hinzu. Es tritt hierbei eine deutliche Wärme-entwicklung in Erscheinung. Nach weiterem dreistündigem Rühren im kalten Wasserbad ist die langsam verlaufende Reduktion beendet; die ursprünglich braune Reaktionslösung ist dann grün geworden.

Nun destilliert man das Aceton und zur Sicherheit einen Teil des CCl_4 über eine 30-cm-Raschig-Kolonnen ab, um eine Verflüchtigung des gebildeten Aldehyds mit den Lösungsmitteln hintanzuhalten. Man arbeitet am besten mit einem geringen Unterdruck und einer Siedekapillare, da die sich abscheidenden schmierigen Chromverbindungen sonst zu heftigen Siedeverzügen Anlaß geben.

Wenn auf diese Weise insgesamt etwa 500 ml abdestilliert sind, wird der restliche Kolbeninhalt wasserdampfdestilliert. Zuerst gehen etwa 500 ml CCl_4 über, vermischt mit Chloroform, das aus der Zersetzung der Trichloressigsäure stammt, sodann fängt man noch 1500 ml Wasserdampfdestillat auf. Man trennt die beiden Phasen im Scheidetrichter, sättigt die wäßrige Schicht mit

Kochsalz und schüttelt sie fünfmal mit je 150 ml Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und von den Lösungsmitteln durch deren Destillation über die schon erwähnte 30-cm-Raschig-Kolonne mit Delphlegmator befreit. Um den Korksäuredialdehyd von geringen Mengen Trichloressigsäure zu reinigen, die ihn sonst hartnäckig begleiten, gibt man einige Gramm festes Natriumbicarbonat in den Destillationskolben. Wenn die Lösung auf 150-200 ml eingeengt ist, unterbricht man die Destillation, filtriert die Natriumsalze ab, wäscht sorgfältig mit Äther oder CCl_4 nach und destilliert den Rest der Lösungsmittel auf die oben beschriebene Weise ab.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation (eine wäßrige Lösung violetter Chromsalze) enthält noch 2-4 g nicht übergegangenen, vielleicht polymeren Korksäuredialdehyd. Er läßt sich quantitativ gewinnen, indem man die Lösung im Flüssigkeitsextraktor 72 Stunden mit Äther auszieht. Die Ätherlösung wird dann mit Natriumsulfat getrocknet, und das Rohprodukt in gleicher Weise wie die Hauptmenge von Säure und von Lösungsmitteln befreit. Man erhält so zusätzlich 3-5 g des Rohprodukts.

Dessen beide Anteile werden nun vereinigt und über eine Kolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Zuerst gehen als Vorlauf bei 30-35° 5-15 g Mesityloxyd und Diacetonalkohol über, die von der Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf das Aceton herrühren.

Im vorliegenden Versuch gingen bei einem Druck von 16 mm, nach einem weiteren Vorlauf, der zwischen 90 und 119° übergang (1,4 g, wurde verworfen)

bei einer Siedetemperatur von 120-125°
14,4 g Korksäuredialdehyd über, was einer Ausbeute von 67,6% entspricht.

Im Kolben blieben 2,7 g Harzrückstand zurück.

Sofort anschließend erfolgte eine zweite Destillation des Aldehyds in einer Mikroapparatur über eine 10-cm-Vigriex-Kolonne. Hierbei gingen 12,7 g an ganz reinem Korksäuredialdehyd mit einem Siedepunkt von 125-126°/30 mm über was 59,6% entspricht.

Analyse:

6,231 mg Substanz	15,507 mg CO ₂	5,445 mg H ₂ O
C ₈ H ₄ O ₂ (142,19)	Ber. C : 67,61 %	H : 9,86 %
	Gef. C : 67,92 %	H : 9,77 %

Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester bei 220°

Analyse:

2,102 mg Substanz	0,428 ml N ₂	725 mm/27°
C ₂₀ H ₂₂ O ₈ N ₈ (502,44)	Ber. N : 22,33 %	
	Gef. N : 22,15 %	

5,007 mg Substanz	8,836 mg CO ₂	1,964 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₂ O ₈ N ₈ (502,44)	Ber. C : 47,85 %	H : 4,41 %
	Gef. C : 48,16 %	H : 4,39 %

22112. Oxydation von Cyclohepten

48	g Chromtrioxyd (0,48 Mol)
150	g Trichloressigsäureanhydrid (0,48 Mol) in
800	ml CCl_4 (wasserfrei)
14,4	g Cyclohepten (0,15 Mol, frisch destilliert) in
200	ml Aceton (über Natriumsulfat getrocknet)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Das verwendete Cyclohepten wurde aus Cyclohexanon durch Ringerweiterung mit Diazomethan, Reduktion des gebildeten Suberons mit Lithiumaluminiumhydrid und Wasserabspaltung aus dem Cycloheptanol mittels Natriumhydrogensulfat hergestellt.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-rührer, 2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenröhrchen.

Man läßt die beiden Lösungen in einem Zeitraum von anderthalb Stunden unter stetigem Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser gleichzeitig in den Kolben tropfen. Wenn dies geschehen ist, rührt man noch 15 Minuten, und tropft dann unter fortgesetztem Rühren eine frisch bereitete Lösung von 50 g wasserfreier Oxalsäure in 350 ml wasserfreiem Aceton im Verlauf einer weiteren Stunde zu, wobei sich der Reaktionskolben weiterhin in dem kalten Wasserbad befindet, damit die bei der Reduktion der höherwertigen Chromverbindungen entstehende Wärme abgeführt wird. Man rührt nun noch 2 Stunden im kalten Wasserbad, damit die langsam verlaufende Reduktion vollständig wird, und destilliert sofort anschließend über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator das Aceton und einen Teil des CCl_4 aus der Reaktionsmischung ab (insgesamt etwa 650 ml). Da bei dieser Destillation sehr heftige Siedeverzüge auftreten, wenn man unter Normaldruck arbeitet (die Chromsalze scheiden sich bei der Entfernung des Acetons als zähe Masse ab), empfiehlt es sich, einen geringen Unterdruck (Wasserstrahlpumpe) anzuwenden. Die Siedekapillare verhindert dann ein Stoßen des Kolbeninhalts.

Den restlichen Inhalt des Kolbens (Aldehyd, Chromsalze, CCl_4) unterwirft man sodann der Wasserdampfdestillation. Zuerst gehen

hierbei etwa 600 ml CCl_4 über, vermischt mit Chloroform, das aus der Zersetzung der Trichloressigsäure stammt. Die Wasserdampfdestillation wird so lange fortgesetzt, bis 1500 ml wäßrige Phase übergegangen sind. Man trennt diese von der CCl_4 /Chloroform-Schicht im Scheidetrichter, sättigt sie mit Kochsalz und schüttelt sie fünfmal mit je 150 ml Äther aus.

Die vereinigten organischen Lösungen werden mit etwas festem Natriumbicarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der aus einer violetten wäßrigen Lösung von Chromsalzen besteht, enthält noch eine gewisse Menge des Oxydationsproduktes (2-3 g). Er wird daher achtmal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die grüne Ätherlösung entsäuert man mit festem Natriumbicarbonat und trocknet sie mit Natriumsulfat, wobei sie fast farblos wird, und vereinigt sie mit den übrigen organischen Lösungen des Oxydationsproduktes.

Dieses trennt man von den Lösungsmitteln durch deren Destillation über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator.

Der Aldehyd wird trotz der Behandlung seiner Lösungen mit Natriumbicarbonat immer noch hartnäckig von Spuren von Trichloressigsäure begleitet, die auch bei seiner späteren Destillation mit übergeht und den Aldehyd beim Aufbewahren dunkel färbt. Diese Säurespuren lassen sich entfernen, indem man beim Abdestillieren der Lösungsmittel in den Destillationskolben 1-2 g festes Natriumbicarbonat gibt. Das Bicarbonat muß jedoch durch Filtration abgetrennt werden, wenn die Lösung auf etwa 150 ml eingengt ist, da sonst eine Zersetzung des Aldehyds vor sich gehen könnte. Danach wird der Rest der Lösungsmittel abdestilliert.

Das zurückbleibende ölige Rohprodukt unterwirft man der Destillation über eine 15-cm-Vigriex-Kolonne im Wasserstrahlvakuum.

Als Vorlauf gehen bei 30-35° Mesityloxyd und Diacetonalkohol über, die durch Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf das Aceton entstanden sind (Menge 5-15 g).

In dem vorliegenden Versuch ging dann bei einem Druck von 15 mm nach einem zwischen 65 und 90° siedenden Verlauf (1,5 g, wurde verworfen)

als Hauptfraktion bei 91 - 100 °

11,2 g Pimelinsäuredialdehyd über, was einer

Ausbeute von 58,3 % entspricht.

Sofort anschließend wurde die Hauptfraktion nochmals destilliert:
Bei einem Druck von 20 mm gingen 9,8 g reinen Pimelinaldehyds
mit dem Siedepunkt $101-103^{\circ}$ über, was 51,1 % entspricht.

Analyse:

5,216 mg Substanz	12,525 mg CO_2	4,354 mg H_2O
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128,16)	Ber. C : 65,62 %	H : 9,42 %
	Gef. C : 65,53 %	H : 9,34 %

Das Dinitrophenylhydrazon ist orangegelb gefärbt und schmilzt
nach der Umkristallisation aus Äthanol bei 189° C.

Analyse:

2,402 mg Substanz	0,4851 ml N_2	736 mm/ 23°
$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_8$ (488,41)	Ber. N : 22,98 %	
	Gef. N : 23,08 %	

22113. Oxydation von Cyclohexen

48	g	CrO_3	(0,48 Mol)	
150	g	Trichloressigsäureanhydrid	(0,48 Mol)	in
800	ml	CCl_4	(wasserfrei)	
12,3	g	Cyclohexen	(frisch destilliert)	in
200	ml	Aceton	(wasserfrei)	

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Das verwendete Cyclohexen wurde durch Wasserabspaltung aus Cyclohexanol mittels konzentrierter Phosphorsäure hergestellt.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-rührer, 2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenrohr.

Man läßt die beiden Lösungen im Verlauf einer Stunde unter Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser gleichzeitig in den Kolben tropfen, rührt noch 15 Minuten, und tropft dann innerhalb einer weiteren Stunde unter fortgesetztem Rühren eine frisch hergestellte Lösung von 50 g wasserfreier Oxalsäure in 300 ml wasserfreiem Aceton zu. Man rührt dann noch 2 Stunden im kalten Wasserbad, wobei der Farbumschlag der Lösung von braun nach grün die Reduktion der höherwertigen Chromverbindungen zu solchen des dreiwertigen Chrms anzeigt.

Sofort anschließend destilliert man über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator aus der Reaktionsmischung das Aceton und einen Teil des Tetrachlorkohlenstoffs ab. Zweckmäßigerweise bedient man sich hierzu eines geringen Unterdrucks, da die Siedekapillare die heftigen Siedeverzüge weitgehend verhindert, die bei der Destillation unter Normaldruck stets auftreten, da sich beim Entfernen des Acetons die Chromsalze als schmierige Massen abscheiden. Es ist nicht zweckmäßig, den gesamten Tetrachlorkohlenstoff auf diese Weise zu entfernen. Vielmehr ist die Destillation der Lösungsmittel abubrechen, wenn der Kolbeninhalt noch etwa 500 ml beträgt, und das Ganze der Wasserdampfdestillation zu unterwerfen. Das Durchleiten des Wasserdampfes hat anfangs sehr langsam und vorsichtig zu geschehen, da nicht nur der Tetrachlorkohlenstoff rasch übergeht, sondern durch Versetzung der Trichloressigsäure auch noch Chloroform und viel CO_2 entstehen.

Man fängt außer den organischen Flüssigkeiten 1000 ml wäßriges Destillat auf, trennt die beiden Phasen, sättigt die wäßrige Phase mit Kochsalz und schüttelt sie achtmal mit je 100 ml Äther aus.

Nun gibt man die beiden organischen Lösungen zusammen, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert die Lösungsmittel über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator ab. Das Rohprodukt enthält meist geringe Mengen von Trichloressigsäure, die den Aldehyd hartnäckig begleiten. Man geht zu ihrer Entfernung am besten so vor, daß man beim Abdestillieren der Lösungsmittel einige Spatelspitzen Natriumbicarbonat in die Destillationsblase gibt, das die Trichloressigsäure aus der siedenden Lösung herausholt. Bei diesem Verfahren muß man jedoch die Destillation unterbrechen, wenn das Volumen noch etwa 150 ml beträgt, und das Bicarbonat abfiltrieren, da sich sonst bei weiterem Konzentrieren der Aldehyd zersetzen kann. Dann destilliert man den Rest der Lösungsmittel ab, entfernt den letzten Anteil im Vakuum und gibt das gelbe, ölige Rohprodukt zur Destillation im Wasserstrahlvakuum über eine 15-cm-Vigriex-Kolonne.

Als Vorlauf erscheinen bei ca. 30-35° Diacetonalkohol und Mesityloxyd, die durch die Einwirkung der Oxalsäure auf das Aceton entstanden sind.

In dem vorliegenden Versuch gingen bei einem Druck von 15 mm und einer Siedetemperatur von 80-89°

7,9 g an farblosem Adipinsäuredialdehyd über, was einer Ausbeute von 46,2 % entspricht.

Der Aldehyd ist äußerst luftempfindlich.

Bei einer sofort anschließenden zweiten Destillation gingen 6,9 g (40,3%) bei 94-97° über (Druck 40 mm).

Das Dinitrophenylhydrazon zeigt roh den Literaturschmelzpunkt von 227° ²⁴⁾ und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Essigester bei 231° .

Analyse des Dinitrophenylhydrazons:

2,865 mg Substanz	0,603 ml N ₂	722 mm/28°
C ₁₈ H ₁₈ O ₈ N ₈ (474,39)	Ber. N : 23,62 %	
	Gef. N : 23,81 %	
5,139 mg Substanz	8,609 mg CO ₂	1,691 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₈ N ₈ (474,39)	Ber. C : 45,57 %	H : 3,85 %
	Gef. C : 45,72 %	H : 3,68 %

22114. Oxydation von Cyclopenten

48	g	Chromtrioxyd	(0,48 Mol)	
150	g	Trichloressigsäureanhydrid	(0,48 Mol)	in
800	ml	CCl_4	(wasserfrei)	
13,6	g	Cyclopenten	(0,2 Mol)	in
200	ml	Aceton	(wasserfrei)	

Darstellung der Chromtrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Das verwendete Cyclopenten wurde durch Reduktion von Cyclopentanon mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Cyclopentanol und Wasserabspaltung mit Natriumhydrogensulfat hergestellt.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-rührer, 2 Tropftrichtern und Phosphorpentoxyd-Trockenröhrchen.

Unter kräftigem Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser wurden die beiden Lösungen innerhalb einer Stunde gleichzeitig in den Kolben getropft. Nachdem der Kolbeninhalt noch 10 Minuten lang gerührt worden war, erfolgte im Verlauf einer weiteren Stunde unter fortgesetztem Rühren im kalten Wasserbad tropfenweise die Zugabe einer frischen Lösung von 30 g Oxalsäure (wasserfrei) in 200 ml Aceton.

Nach nochmals 2 Stunden Rühren im Wasserbad war die Farbe der Reaktionsmischung von braun nach grün umgeschlagen, und diese blieb über Nacht stehen.

Die Entfernung des größten Teils der Lösungsmittel (etwa 700 ml) geschah durch deren Destillation über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator bei vermindertem Druck unter Verwendung einer Siedekapillare, um das Stoßen der Lösung zu verhindern.

Der zurückbleibende Kolbeninhalt wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach einer zunächst übergelassenen CCl_4 /Chloroform-Mischung (etwa 250 ml) destillierten 1200 ml wäßrige Phase. Diese wurde mit Kochsalz gesättigt, fünfmal ausgeäthert, der Äther mit der vorher im Scheidetrichter abgetrennten CCl_4 /Chloroform-Lösung vereinigt, die gesamte Lösung

mit festem Natriumbicarbonat von Säurespuren befreit und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt noch erhebliche Mengen des Oxydationsprodukts. Dieses ließ sich durch Sättigen der violetten Chromsalz-Lösung mit Kochsalz, fünfmaliges Ausäthern, Entsäuren des Ätherextraktes mit Natriumbicarbonat und Trocknen desselben mit wasserfreiem Natriumsulfat abtrennen.

Nachdem sämtliche organische Lösungen vereinigt worden waren, ließ sich aus ihnen durch Abdestillieren der Lösungsmittel über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator das gelb gefärbte Rohprodukt erhalten.

Bei dessen Destillation im Wasserstrahlvakuum (18 mm) über eine 15-cm-Vigriex-Kolonne ging die Hauptmenge des

Glutarsäuredialdehyds

bei einer Siedetemperatur von 75-80° über. Seine Menge betrug 6,5 g, was einer Ausbeute von 32,5 % entspricht.

Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 168°.

Analyse:

0,969 mg Substanz	0,2137 ml N ₂	736 mm/21°
C ₁₇ H ₁₆ O ₈ N ₈ (460,36)	Ber. N : 24,36 %	
	Gef. N : 24,63 %	

22115. Oxydation von Cyclohexen in CCl_4

Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation

20 g CrO_3 (0,2 Mol)
62 g Trichloressigsäureanhydrid in
100 ml CCl_4 (wasserfrei)
16,4 g Cyclohexen (0,2 Mol) in
100 ml CCl_4 (wasserfrei)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Die Lösung des Cyclohexens befand sich in einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Schlißrührer. Der dritte Hals war durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr verschlossen.

Im Verlauf von 3 Stunden wurde die Chromyltrichloracetat-Lösung unter kräftigem Rühren und unter Außenkühlung mit kaltem Wasser zu der Lösung des Cyclohexens getropft. Der Oxydationskomplex schied sich zunächst schmierig ab. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur stehengeblieben war, ließ sich der Chromkomplex durch Absaugen als grau-grünes Pulver erhalten. Von dem Filtrat blieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nochmals eine geringe Menge (4 g) der Chromverbindung zurück.

Nun wurden die beiden Komplexanteile vereinigt, in eine heiße Lösung von 50 g Natriumbisulfit in 200 ml Wasser eingetragen und der Wasserdampfdestillation unterworfen. -Die bei der Hydrolyse des Komplexes freiwerdende Trichloressigsäure zerfällt in siedendem Wasser in Chloroform und CO_2 , so daß im Wasserdampfdestillat die entsprechende Menge Chloroform erscheint.-

Das Wasserdampfdestillat lieferte, nachdem das Chloroform abgetrennt war, durch 24-stündige Extraktion mit Äther im Flüssigkeitsextraktor eine Lösung, die, mit der Chloroformlösung vereinigt, mit etwas festem Natriumbicarbonat von Säurespuren befreit und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel 7,3 g eines schwach gelben Öls ergab.

Die Destillation im Wasserstrahlvakuum brachte 2,3 g Adipinsäuredialdehyd vom Siedebereich 92-95°C bei 25 mm.

Das entspricht einer Ausbeute von 20,1 %, bezogen auf Trichlor-essigsäureanhydrid.

Das Dinitrophenylhydrazon schmolz in Übereinstimmung mit dem schon bei früheren Versuchen erhaltenen DNP des Adipinsäuredialdehyds bei 227°C, was der Literatur entspricht ²⁴⁾.

Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte durch 60-stündige Extraktion mit Äther im Flüssigkeitsextraktor 1,1 g eines schwach gelben Öls, das nach kurzem Stehen im Kühlschrank zum größten Teil kristallisierte. Die Substanz ließ sich (unter Verlusten) aus Essigester umkristallisieren und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 102°C.

Es handelt sich um trans-1,2-Cyclohexan-diol, das nach Angabe der Literatur bei 102-103°C schmilzt.

Der Schmelzpunkt des cis-Isomeren liegt bei 99°C.

Ausbeute an Cyclohexan-diol 9,5 %.

Analyse:

4,844 mg Substanz	11,020 mg CO ₂	4,410 mg H ₂ O
C ₆ H ₁₂ O ₂ (116,16)	Ber. C : 62,04 %	H : 10,38 %
	Gef. C : 62,05 %	H : 10,19 %

22116. Oxydation von Cycloocten in CCl_4

Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation

35 g CrO_3 (0,35 Mol)
108 g Trichloressigsäureanhydrid (0,35 Mol) in
300 ml CCl_4 (wasserfrei)
16,5 g Cycloocten (0,15 Mol) in
100 ml CCl_4 (wasserfrei)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Schlifführer, Tropftrichter und einem mit P_2O_5 gefüllten Trockenrohr wurde zunächst die Lösung des Cyclooctens gegeben, und dann unter Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser die Chromyltrichloracetatlösung im Verlauf von 3 Stunden zugetropft.

Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht stehengeblieben war, erfolgte die Isolierung der Hauptmenge des Komplexes durch Absaugen, und des Restes der Chromverbindung als Rückstand bei der Destillation des Filtrats. Beide Komplexanteile wurden dann in einen 1-Liter-Rundkolben gegeben, in dem sich eine Lösung von 75 g Natriumsulfit in 300 ml Wasser befand, und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen (Menge des Wasserdampfdestillats 1 Liter). Die von dem gleichfalls übergegangenen, aus der Zersetzung der Trichloressigsäure stammenden Chloroform getrennte wäßrige Phase ergab durch 24-stündige Extraktion mit Äther im Flüssigkeitsextraktor eine Ätherlösung, die mit der Chloroform-Phase vereinigt, mit etwas festem Natriumbicarbonat von Säurespuren befreit und mit Natriumsulfat getrocknet. nach dem Abddestillieren der Lösungsmittel 10,6 g eines schwach gelben Öls lieferte.

Die Destillation im Wasserstrahlvakuum (15 mm) zeigte, daß ein Stoffgemisch vorlag:

I.	80 - 90 °	2,9 g
II.	91 - 100 °	2,3 g
III.	101 - <u>110</u> - 112°	4,5 g

Fraktion I erstarrte zum größten Teil. Es handelt sich um Cycloocten-oxyd

Der Rohschmelzpunkt lag bei 51° C.

Die Verbindung ließ sich nach den Angaben von A.C.COPE und Mitarbeiter ¹⁰⁾ durch Sublimation im Wasserstrahlvakuum reinigen und schmolz dann bei 55° C. Literaturschmelzpunkt ist 56° C.

Analyse:

4,405 mg Substanz	12,175 mg CO ₂	4,330 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₂ O (126,19)	Ber. C : 76,12 %	Ber. H : 11,18%
	Gef. C : 75,44 %	Ber. H : 11,00%

Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden des Cycloocten-oxyds bei 848, 925 und 1265 cm⁻¹.

Ausbeute an Cycloocten-oxyd 15,3 %.

Fraktion II besteht aus Korksäuredialdehyd, ebenso im wesentlichen die Zwischenfraktion II.

Das Dinitriphenylhydrazon zeigt den charakteristischen Schmelzpunkt von 228 - 230° C.

Ausbeute an Korksäuredialdehyd 47,8 %.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis die ausgeschiedenen Chromsalze vollständig in Lösung gegangen waren, und dann 90 Stunden im Flüssigkeitsextraktor mit Äther ausgezogen. Aus dem Extrakt hinterblieben nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers 7,1 g eines schwach grün gefärbten Öls. Es handelt sich wahrscheinlich um ein nicht kristallisierendes Gemisch von 1,2-Cyclooctan-diol und 1,4-Cyclooctan-diol ¹⁰⁾

Die Substanz verharzte bei dem Versuch, sie am Wasserstrahlvakuum zu destillieren.

22117. Oxydation von Cycloocten in CCl_4

Aufarbeitung mit Aceton/Petroläther

45 g CrO_3 (0,45 Mol)
140 g Trichloressigsäureanhydrid (0,45 Mol) in
500 ml CCl_4 (wasserfrei)
16,5 g Cycloocten (0,15 Mol) in
100 ml CCl_4

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Apparatur: 1-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-rührer, 2 Tropftrichtern und einem mit P_2O_5 gefülltem Trockenrohr.

Im Verlauf von einer Stunde wurden unter kräftigem Rühren, und unter Außenkühlung mit kaltem Wasser, die beiden Lösungen gleichzeitig in den Kolben getropft. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht stehengeblieben war, erfolgte die Isolierung von 204 g des braun gefärbten Chromkomplexes durch Absaugen. Das Filtrat ergab nach dem Abdestillieren des CCl_4 über eine Kolonne als Destillationsrückstand (der Rest des CCl_4 wurde im Vakuum entfernt) nochmals 28 g schwarz gefärbten Chromkomplex. Beide Anteile wurden nun portionsweise in eine Lösung von 30 g Oxalsäure (Dihydrat) in 120 ml Aceton gerührt.

Der Komplex löst sich in dem Aceton zunächst mit brauner Farbe und wird dann langsam im Verlauf von ein bis zwei Stunden von der Oxalsäure zu grün gefärbten Verbindungen des dreiwertigen Chroms reduziert. Die Reduktion geht unter mäßiger Wärmeentwicklung vor sich. Deshalb kühlt man den Reaktionskolben außen mit kaltem Wasser und rührt kräftig.

Nach dem Ende der Reaktion erfolgte unter fortgesetztem Rühren tropfenweise die Zugabe von 600 ml Petroläther. Durch Dekantieren ließ sich dann die schwach grün gefärbte Aceton-Petroläther-Lösung von dem zähflüssigen, tiefgrünen Chromrückstand trennen. Dieser wurde noch zweimal mit je 200 ml Petroläther durchgerührt, wobei er noch eine zähere Konsistenz annahm.

Aus den vereinigten Aceton-Petroläther-Lösungen konnten die die Grünfärbung bedingenden, petroläther-löslichen Chromkomplexe durch Zugabe von feingepulvertem Kieselgel entfernt werden,

Zum Abdestillieren der Lösungsmittel fand eine Apparatur mit einer 30 cm langen Raschig-Kolonnen und einem Dephlegmator Verwendung, um eine Verflüchtigung des Aldehyds mit den Lösungsmitteln hintanzuhalten. Um den Aldehyd zu schonen, erfolgte die Destillation der Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40 - 50° C.

Es hinterblieb ein gelb gefärbtes Rohprodukt, das infolge eines Gehaltes an Trichloressigsäure sauer reagierte.

Der bei der Fällung mit Petroläther zurückgebliebene Chromniederschlag enthält noch eine erhebliche Menge an Korksäuredialdehyd. Er wurde deshalb noch zweimal in je 80 ml Aceton gelöst, das Chrom mit je 400 ml Petroläther wieder ausgefällt, und der Chromrückstand je zweimal mit jeweils 150 ml Petroläther nachgewaschen. Die so erhaltenen vereinigten Lösungen (insgesamt 1400 ml) waren nur noch ganz schwach grün gefärbt und konnten daher leicht mit etwas feingepulvertem Kieselgel entfärbt werden. Sie lieferten nach dem Entfernen der Lösungsmittel auf die oben beschriebene Weise eine weitere Menge an rohem Korksäuredialdehyd.

Der gesamte Aldehyd wurde von Trichloressigsäure befreit, indem die beiden Anteile zusammen in 150 ml Petroläther gelöst und mit festem Natriumbicarbonat sowie einigen Tropfen Wasser versetzt wurden, bis die Lösung neutral reagierte. Sie ließ sich von dem Bicarbonat-Wasser-Brei leicht abdekantieren und mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte dann auf die schon beschriebene Weise.

Die Destillation des Rohprodukts im Wasserstrahlvakuum (17 mm) ergab nach einem geringen Vorlauf (0,5 g)

11,1 g Korksäuredialdehyd, der zwischen 108 und 118° C übergang. Das entspricht einer Ausbeute von 52,1 %.

Als Destillationsrückstand blieb 0,4 g schwarzes Harz.

22118. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 /Aceton

Aufarbeitung mit Aceton/Petroläther

25 g CrO_3 (0,25 Mol)
78 g Trichloressigsäureanhydrid (0,25 Mol) in
500 ml CCl_4 (wasserfrei)
11 g Cycloocten (0,1 Mol) in
250 ml Aceton (wasserfrei, über Natriumsulfat getrocknet)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Apparatur: 1-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz,
2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenrohr.

Die beiden Lösungen wurden im Verlauf einer Stunde unter kräftigem Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser in den Kolben getropft. Nachdem die Reaktionsmischung noch weitere 15 Minuten gerührt worden war, erfolgte die tropfenweise Zugabe einer Lösung von 30 g Oxalsäure (Dihydrat) in 150 ml Aceton (Dauer 15 Minuten). Nach einer weiteren Stunde fortgesetzten Rührens, wobei die Farbe der Reaktionslösung langsam von braun nach grün umschlug, blieb diese über Nacht stehen.

Nun mußte die Reaktionsmischung zunächst von Aceton befreit werden, um die Ausfällung der Chromverbindungen zu ermöglichen. Dies geschah durch Einengen der Lösung auf dem warmen Wasserbade ($40-60^\circ\text{C}$) unter vermindertem Druck über eine 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator auf ca. 300-400 ml. -Die Destillation des Acetons unter vermindertem Druck empfiehlt sich deshalb, weil die dabei verwendete Siedekapillare die heftigen Siedeverzüge verhindert, die beim Erhitzen unter Normaldruck unweigerlich auftreten, da sich beim Entfernen des Acetons die Chromverbindungen zum größten Teil als zähe Massen abscheiden. - Man dekantiert dann die eingeeengte, noch grün gefärbte CCl_4 -Lösung ab, wäscht den Chromrückstand zweimal mit etwas CCl_4 nach und füllt die CCl_4 -Lösung mit Petroläther auf 1 Liter auf. Man läßt nun 2 Stunden stehen, damit sich die zunächst in milchiger Form ausfallenden Chromsalze abscheiden, und chromatographiert dann.

die hellgrüne Lösung durch eine Säule von feingepulvertem Kieselgel (2,5 cm Durchmesser, Länge der Füllung 18 cm). Wenn die gesamte Lösung durch die Säule gelaufen ist, spült man sie noch mit 300 ml einer Mischung von CCl_4 und Petroläther (1:3) nach.

Die gesammelten, schwach gelb gefärbten Filtrate engt man durch Destillation der Lösungsmittel über die schon erwähnte Raschig-Kolonne mit Dephlegmator auf ca. 200 ml ein, gibt zu dem Konzentrat festes Natriumbicarbonat, bis die Lösung neutral reagiert, filtriert ab, wäscht gut mit Petroläther nach und destilliert auf die schon beschriebene Weise die restlichen Lösungsmittel ab.-

Die bei der Entfernung des Acetons aus der Reaktionsmischung ausgefallene zähe grüne Masse der Chromverbindungen hält noch einen Teil des Oxydationsproduktes zurück. Man löst sie daher in 150 ml Aceton (es ist belanglos, wenn sich die Chromsalze nicht mehr quantitativ auflösen), und versetzt die Mischung unter kräftigem Rühren mit 150 ml Petroläther. Dann dekantiert man die hellgrüne Lösung ab, chromatographiert sie auf die oben erwähnte Weise durch Kieselgel, engt sie in gleicher Weise auf 100 ml ein, neutralisiert sie mit festem Natriumbicarbonat, filtriert, wäscht und entfernt die Lösungsmittel.

Die beiden so erhaltenen Anteile des Rohprodukts werden vereinigt und der Destillation im Wasserstrahlvakuum unterworfen.

In dem beschriebenen Versuch gingen bei 16 mm Druck 7,6 g Korksäuredialdehyd bei $111-116^\circ \text{C}$ über, was einer Ausbeute von 53,5 % entspricht.

22119. Oxydation von Cycloocten in CCl_4 /Dioxan

Aufarbeitung mit Petroläther

30 g CrO_3 (0,3 Mol)
96 g Trichloressigsäureanhydrid (0,3 Mol) in
400 ml CCl_4 (wasserfrei)
11 g Cycloocten (0,1 Mol) in
400 ml Dioxan (wasserfrei, mit Natriumsulfat vorgetrocknet und
über Natrium destilliert)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-
rührer, 2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenrohr.

Man läßt die beiden Lösungen im Verlauf von 2 Stunden unter kräftigem Rühren und Außenkühlung mit kaltem Wasser gleichzeitig in den Kolben tropfen, rührt nach Beendigung des Zutropfens noch 15 Minuten und läßt dann im Verlauf von weiteren 15 Minuten eine Lösung von 30 g Oxalsäure in 150 ml Dioxan zutropfen. Nun rührt man noch 2 Stunden im kalten Wasserbad, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von braun nach grün umschlägt, und läßt das Ganze über Nacht stehen.

Danach engt man unter vermindertem Druck und einer Wasserbadtemperatur von $40-60^\circ \text{C}$ (unter Verwendung einer 30-cm-Raschig-Kolonne mit Dephlegmator) die Lösung auf ca. 150 ml ein, füllt die schwärzlichblaue klare Flüssigkeit mit Petroläther auf 1 Liter auf, wobei die Hauptmenge der Chromverbindungen ausfällt, läßt 2 Stunden stehen, dekantiert die überstehende Lösung ab, wäscht den Rückstand mit etwas Petroläther nach und chromatographiert die grünlichblaue Lösung durch eine Kieselgelsäule (2,5 cm Durchmesser, 25 cm Länge der Füllung). Wenn die gesamte Lösung durch die Säule gelaufen ist, wäscht man sie mit 300 ml Petroläther nach.

Man engt das gesammelte Filtrat nun in der oben beschriebenen Weise auf 100 ml ein, neutralisiert es mit festem Natriumbicarbonat, filtriert ab, wäscht mit Petroläther gut nach und entfernt dann, ebenfalls wie oben beschrieben, unter vermindertem

Druck die Lösungsmittel völlig. Man erhält so den Hauptanteil des Rohprodukts. Ein weiterer Anteil läßt sich aus der Masse der ausgefällten Chromverbindungen gewinnen. Man löst diese hierzu in 100 ml Aceton, gibt unter kräftigem Rühren 500 ml Petroläther zu, dekantiert ab, wäscht unter Rühren den Chromrückstand noch zweimal mit je 100 ml Petroläther und arbeitet die vereinigten Lösungen in der oben beschriebenen Weise auf (Chromatographie an Kieselgel, Neutralisation, Entfernung der Lösungsmittel).

Man erhält so einen zweiten Anteil des Rohprodukts, der mit der Hauptmenge desselben vereinigt und der Destillation im Wasserstrahlvakuum unterworfen wird.

In dem beschriebenen Versuch gingen bei einem Druck von 14 mm 8,1 g Korkshuredialdehyd bei 108-112° C über, was einer Ausbeute von 57,1 % entspricht.

2212. Aromaten

Oxydation von Toluol

20 g CrO_3 (0,2 Mol)
62 g Trichloressigsäureanhydrid (0,2 Mol) in
250 ml CCl_4 (wasserfrei)
18,4 g Toluol (0,2 Mol, wasserfrei über Natrium) in
125 ml CCl_4 (wasserfrei)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Die beiden Lösungen wurden zusammen in einen 500-ml-Kolben gegeben. Hierbei trat keine merkliche Wärmetönung auf. Die Reaktionsmischung blieb dann 4 Tage bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Danach war der Kolben von einer gallertartig festen, schwarzen Masse erfüllt. Infolge dieser Konsistenz konnte der Chromkomplex nicht durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit werden. Dies geschah vielmehr durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuum an den Reaktionskolben. Der Komplex blieb so als bröckelige, schwarze Masse zurück. Beim Pulvern hellte sich die Farbe zu einem olivbraunen Farbton auf.

Der gepulverte Chromkomplex wurde nun in einer Lösung von 80 g Natriumbisulfit in 300 ml Wasser suspendiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Menge des aufgefundenen Destillats betrug 600 ml. Nachdem hiervon die organische Phase (vor allem Chloroform aus der Zersetzung der Trichloressigsäure) abgetrennt worden war, wurde die wäßrige Phase noch zweimal nachgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit etwas festem Natriumbicarbonat von Schwefeldioxyd befreit und mit Natriumsulfat getrocknet, und schließlich die Lösungsmittel abdestilliert.

Die Destillation des so erhaltenen Rohprodukts bei Normaldruck erbrachte 5,5 g Benzaldehyd, der zwischen 177 und 179°C überging. Das entspricht einer Ausbeute von 51,8 %, bezogen auf das im Unterschuß angewendete Chromyltrichloracetat.

Das Dinitrophenylhydrazon zeigt den Literaturschmelzpunkt von 237°C
Analyse des DNP:

3,457 mg Substanz	0,6056 ml N_2	736 mm/24°
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ (286,23)	Ber. N : 19,57 %	
	Gef. N : 19,50 %	

Oxydation von Inden

44 g CrO_3 (0,44 Mol)
150 g Trichloressigsäureanhydrid (0,44 Mol) in
600 ml CCl_4 (wasserfrei)
23,2 g Inden (0,2 Mol, frisch destilliert) in
300 ml CCl_4 (wasserfrei)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Apparatur: 2-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Schliff-
rührer, 2 Tropftrichtern und P_2O_5 -Trockenrohr.

Unter Außenkühlung mit kaltem Wasser und kräftigem Rühren wurden im Verlauf von 10 Stunden die beiden Lösungen gleichzeitig in den Kolben getropft. Der Komplex fiel augenblicklich in flockiger Form aus. Die Reaktionsmischung blieb über Nacht stehen und ergab dann durch Absaugen (dieses ging infolge der schmierigen Konsistenz des Komplexes nur schwer und langwierig vor sich) 196 g eines schwarzbraunen Chromkomplexes.

Das grün gefärbte Filtrat lieferte nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 23 g einer zähen grünen Masse, die Trichloressigsäure enthielt.

Der Komplex wurde nun unter Außenkühlung mit kaltem Wasser portionsweise in eine Lösung von 35 g Oxalsäure (Dihydrat) in 150 ml Aceton gerührt, und das Komplexfiltrat, in 20 ml Aceton gelöst, ebenfalls zugegeben. Innerhalb von 3 Stunden schlug die Farbe der Lösung langsam von braun nach grün um, was die Reduktion der Chromverbindungen anzeigt. Die Ausfällung dieser Chromsalze erfolgte unter kräftigem Rühren durch Zugabe von 600 ml Petroläther. Die Mischung blieb daraufhin noch 10 Minuten stehen, damit sich die entstandene milchige Emulsion trennen konnte. Danach ließ sich die überstehende grünbraune Lösung durch Dekantieren von dem Chromrückstand trennen. Nachdem dieser fünfmal mit je 100 ml Petroläther durchgerührt worden war, zeigte die Waschflüssigkeit immer noch eine gelbe Farbe.

Daher mußte der Chromrückstand nochmals in 100 ml Aceton gelöst, mit 600 ml Petroläther wieder ausgefällt und zweimal mit je 100 ml Petroläther nachgewaschen werden.

Die vereinigten Petroläther-Aceton-Lösungen wurden nun über eine Kolonne unter vermindertem Druck auf ca. 200 ml eingeengt, mit festem Natriumbicarbonat versetzt, bis die Lösung annähernd neutral reagierte, abfiltriert, mit Petroläther mehrmals nachgewaschen und schließlich im Vakuum vollständig von Lösungsmitteln befreit.

Durch Destillation am Hochvakuum (0,4 mm) erhielten wir aus dem Rohprodukt 2,9 g unreines 2-Indanon, was einer Ausbeute von 9,8 % entspricht.

Es ging bei dem angegebenen Druck zwischen 76 und 85° C über.

Das Dinitrophenylhydrazon zeigte den Literaturschmelzpunkt von 198° C ²⁵⁾

Analyse des DNP

3,721 mg Substanz	0,620 ml N ₂	728 mm/25°
C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₄ (312,27)	Ber. N : 17,96 %	
	Gef. N : 18,28 %	

2213. Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Oxydation von Cyclohexan

20 g CrO_3 (0,2 Mol)
62 g Trichloressigsäureanhydrid (0,2 Mol) in
300 ml CCl_4 (wasserfrei)
16,8 g Cyclohexan (0,2 Mol, wasserfrei über Natrium) in
100 ml CCl_4 (wasserfrei)

Darstellung der Chromyltrichloracetat-Lösung nach der allgemeinen Methode.

Die Lösungen wurden in einem 500-ml-Kolben zusammengegeben. Es trat keine Wärmetönung oder eine andere bemerkbare Reaktion in Erscheinung. Die Reaktionsmischung blieb nun 3 Tage bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Danach war nur eine geringe Umsetzung festzustellen. Deshalb mußten die Reaktionspartner noch 12 Stunden am Rückfluß erhitzt werden, bis der Rücklauf des Kühlers farblos war, was die vollständige Umsetzung des Chromyltrichloracetats anzeigt.

Aus der abgekühlten Reaktionsmischung ließ sich der Komplex durch Absaugen leicht isolieren, da er eine lockere, pulvrige Struktur aufwies. Er war hell gelbbraun gefärbt.

Die Aufarbeitung des Chromkomplexes erfolgte durch Eintragen in eine Lösung von 75 g Natriumbisulfit in 300 ml Wasser und anschließende Wasserdampfdestillation. Von dem Destillat, dessen Menge 500 ml betrug, wurde die Chloroformphase im Scheidetrichter abgetrennt, und die wäßrige Phase mit Kochsalz gesättigt und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Lösungen ließen sich mit etwas festem Natriumbicarbonat von SO_2 befreien und mit Natriumsulfat trocknen.

Nach dem Entfernen der Lösungsmittel blieben 2,6 g Cyclohexanon zurück, was einer Rohausbeute von 26,5 % entspricht, bezogen auf das im Unterschuß angewandte Chromyltrichloracetat.

Das Dinitrophenylhydrazon zeigte den Literaturschmelzpunkt von 162°

Analyse

2,665 mg Substanz

0,4851 ml N_2

737 mm/ 23°

C H O N (278,26)
12 14 4 4

Ber. N : 20,15 %

Gef. N : 20,35 %

222. Oxydation mit Chromylbenzoat

Cycloocten

30 g CrO_3 (0,3 Mol)
68 g Benzoesäureanhydrid (0,3 Mol) in
600 ml CCl_4
11 g Cycloocten (0,1 Mol) in
100 ml CCl_4

Die Darstellung der Chromylbenzoat-Lösung erfolgte nach der auf Seite 55 beschriebenen Methode. Es fanden zwei der dort angegebenen Ansätze Verwendung.

Die Versuchsanordnung (1-Liter-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, 2 Tropftrichtern und Phosphorpentoxyd-Trockenrohr) ist schon mehrfach bei den vorhergehenden Versuchen beschrieben.

Die Chromylbenzoat-Lösung und die Lösung des Cyclooctens wurden gleichzeitig im Verlauf einer Stunde unter kräftigem Rühren und unter Außenkühlung mit kaltem Wasser in den Kolben getropft. Die Reaktionsmischung blieb dann über Nacht stehen. Beim dann folgenden Absaugen des grau-grün gefärbten Chromkomplexes zeigte es sich, daß dieser nur unvollständig ausgefallen war; das Filtrat war noch tiefgrün gefärbt. Aus diesem hinterblieb nach der Entfernung des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum eine dicke grüne Flüssigkeit, die nach Cycloocten roch.

Der abgesaugte Chromkomplex wurde nun portionsweise in eine Lösung von 13 g Oxalsäure in 80 ml Aceton (mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet) gerührt, und der grüne Chromrückstand des Komplexfiltrats, in 15 ml Aceton gelöst, hinzugegeben. Nach der vollständigen Auflösung des Chromkomplexes erfolgte unter kräftigem Rühren die Zugabe von 500 ml Petroläther. Nach 15 Minuten Rühren wurde die fast farblose, überstehende Petroläther-Aceton-Lösung abdekantiert, und der zähflüssige grüne Chromrückstand zweimal mit je 100 ml Petroläther durchgerührt. Die vereinigten Petroläther-Lösungen ließen sich durch Zugabe von etwas feingepulvertem Kieselgel entfärben. Nach der Abtrennung der Lösungsmittel durch Destillation über eine 30 cm-Raschig-Kolonnen mit Dephlegmator blieb das ölige Rohprodukt zurück. Es ergab bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum in der Hauptsache Cycloocten-oxyd:

Es ging bei einem Druck von 18 mm zwischen 80 und 100° C über und erstarrte in der Vorlage.

Die Menge betrug 3,1 g, was einer Ausbeute von 24,8 % entspricht.

Von 100 - 130° C gingen noch 0,9 g an unreinem Korksäuredialdehyd über (6,3 % Ausbeute).

Das destillierte Cycloocten-oxyd, dessen Schmelzpunkt bei 50° lag, ließ sich durch Sublimation im Wasserstrahlvakuum reinigen. (Badtemperatur 40° C) und schmolz dann bei 54° C.

Der Mischschmelzpunkt mit einem bei der Oxydation von Cycloocten mit Chromyltrichloracetat erhaltenen Cycloocten-oxyd betrug ebenfalls 54°.

223. Oxydation mit Chromylacetat

Toluol (Chromylacetat im Überschuß)

20 g CrO_3 (0,2 Mol)
20 g Essigsäureanhydrid (0,2 Mol) in
200 ml CCl_4
8,5 g Toluol (0,075 Mol, wasserfrei) in
100 ml CCl_4

Die Darstellung der Chromylacetat-Lösung erfolgte nach der auf Seite 58 beschriebenen Methode.

In einen 1-Liter-Dreihalskolben mit Schlifführer, Tropftrichter und Rückflußkühler (dieser mit einem Calciumchlorid-Röhrchen verschlossen) wurde die Lösung des Toluols gegeben, und unter kräftigem Rühren und Außenkühlung mit Eis/Kochsalz die Chromylacetatlösung im Verlauf von 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren blieb die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht stehen.

Aus ihr ließ sich der bei der Reaktion entstandene Chromylacetat-Toluol-Komplex durch Absaugen (G 4 - Fritte), mehrfaches Waschen mit CCl_4 und Trockensaugen als braunes Pulver erhalten. Seine Menge betrug 38 g.

Die Hydrolyse und Reduktion des Komplexes erfolgte durch dessen Einrühren in eine Lösung von 25 g Natriumbisulfit in 150 ml Wasser.

Durch ausäthern ließen sich aus der grünen Lösung 4,4 g Benzoesäure erhalten.

Das beim Absaugen des Komplexes resultierende Filtrat wurde durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff befreit, in Wasser gelöst und ausgeäthert. Aus dieser Ätherlösung konnten nochmals 1,2 g Benzoesäure isoliert werden.

Gesamtausbeute an Benzoesäure aus Toluol 5,6 g = 61,2 %

Benzaldehyd ließ sich auch nicht in Spuren nachweisen.

Oxydation von Toluol mit Chromylacetat

(Toluol im Überschuß)

15 g CrO_3 (0,15 Mol)
15 g Essigsäureanhydrid (0,15 Mol) in
100 ml CCl_4
30 g Toluol (0,33 Mol) in
100 ml CCl_4

Dieser Versuch wurde auf genau die gleiche Weise durchgeführt wie der vorige.

Es ließ sich ebenfalls kein Benzaldehyd als Oxydationsprodukt des Toluols nachweisen.

Die Ausbeute an Benzoesäure betrug 3,9 g = 42,3 %
(bezogen auf Chromylacetat).

224. Die Oxydation von Inden mit tert.-Butylchromat

Die Herstellung der Butylchromat-Lösung:

In einem 4-Liter-Rundkolben rührt man 200 g Chromtrioxyd in kleinen Anteilen und unter Außenkühlung mit kaltem Wasser in 400 g Tertiärbutanol. Die Temperatur der Mischung soll hierbei nicht über 20° C steigen.

Die so entstandene Lösung von t-Butylchromat in t-Butanol wird nun mit 1,6 Liter CCl_4 verdünnt. Man trennt die Hauptmenge des sich abscheidenden, tiefroten Reaktionswassers im Scheidetrichter ab und entfernt dessen Rest durch kräftiges Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat.

Man erhält so 2 Liter einer tiefroten Lösung. Diese wird in Anteilen zu je 500 ml unter vermindertem Druck bei 30 - 40° C auf jeweils 300 ml eingeengt.

Oxydation des Indens:

Drei der obengenannten Anteile von 300 ml Butylchromatlösung wurden mit je

29 g Inden (0,25 Mol),

5 g Eisessig und

5 g Essigsäureanhydrid

versetzt und stehengelassen. Anfangs trat schwache Wärmeentwicklung auf. Nach einigen Stunden bildete sich ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag, der an Menge mehr und mehr zunahm. Nach 31 Tagen waren die Ansätze völlig erstarrt.

Aufarbeitung:

Jeder Ansatz wurde mit 500 ml Wasser versetzt und dann mit Oxalsäure angesäuert (500 ml gesättigte Lösung + 60 g feste Oxalsäure). Es bildeten sich zwei Schichten:

Eine hellgelbe, untere Schicht (CCl_4 -Lösung) und eine dunkelviolette, wäßrige Phase darüber.

Nach Vergrößerung der unteren Schicht durch Zugabe von 500 ml CCl_4 und Trennung der beiden Phasen im Scheidetrichter wurde die wäßrige Phase noch viermal mit je 50 ml CCl_4 ausgeschüttelt, dann mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel (CCl_4 bzw. Äther) hinterblieben dicke, weinrote Öle. Die weitere Verarbeitung der vereinigten Rohprodukte erfolgte durch Destillation:

Wasserstrahlvakuum (20 mm)

74-75° 17,4 g (ca.20%) fast farbloses Inden

Hochvakuum (0,8 mm)

I. 110-125° zähe, orangerote Flüssigkeit
reagiert mit Dinitrophenylhydrazin

II. 125-128-135° zähe, rote Flüssigkeit
reagiert mit DNP

III. 136-175-207° sehr zähe, rote Flüssigkeit
reagiert nicht mit DNP

IV. Kühlrohrinhalt orange, fest

Aufarbeitung der Fraktionen:

2,3 Benzfluoren

Aus der Fraktion III scheiden sich nach kurzem Stehen (2 Stunden) farblose Kristalle ab. Durch Anreiben mit Methanol lassen sie sich von der anhaftenden Schmiere befreien. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol stellen sie farblose Blättchen dar, die bei 207° schmelzen. Sie fluoreszieren im UV-Licht stark blau, sind in Lauge unlöslich und geben keine Ketonreaktion.

Der Literaturschmelzpunkt des 2,3-Benzfluorens beträgt 206°. Der Mischschmelzpunkt zeigte mit 205° keine nennenswerte Depression.

Der Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen von 2,3-Benzfluoren und der isolierten Substanz ergab mit Sicherheit die Identität der beiden Verbindungen ^{x)}.

x) Für Aufnahme und Deutung danken wir Herrn Priv. Doz. Dr. Jindemann vom mineralogischen Institut der Universität Erlangen.

Analyse:

2,959 Substanz 10,188 mg CO₂ 1,566 mg H₂O

C₁₇H₁₂ (216,27) Ber. C : 94,41 % H : 5,59 %

Gef. C : 94,24 % H : 5,93 %

Fraktion IV bestand ebenfalls aus 2,3-Benzfluoren.

Die Fraktionen I und II stellten ein Stoffgemisch dar. Ihre Untersuchung folgt später.

Aufarbeitung mit heißem Eisessig

68 g Inden

60 g Eisessig

30 g Essigsäureanhydrid

425 ml Butylchromatlösung (71 g Chromtrioxyd)

Zu der Mischung von Inden, Eisessig, Essigsäureanhydrid und 250 ml CCl₄ in einem 2-Liter-Kolben, der sich in einer Eis/Kochsalzmischung befand, wurde im Verlauf von 3 Stunden die Butylchromatlösung unter ständigem Rühren getropft. Nach weiterem zweistündigem Rühren im Kältebad und 8 Stunden Rühren bei Raumtemperatur blieb der Ansatz noch 2 Tage stehen und war dann fest geworden.

Durch Absaugen ließen sich hieraus 209 g Komplex gewinnen. Dieser wurde in 300 ml heißem Eisessig gelöst, die Mischung in 1500 ml Wasser gegossen, und das Ganze im Flüssigkeitsextraktor mit Äther ausgezogen.

Nach dem Trocknen der Ätherphase mit wasserfreiem Natriumsulfat und Entfernen von Äther bei Normaldruck und Eisessig im Wasserstrahlvakuum (wobei das nicht umgesetzte Inden azeotrop mit übergeht) blieben 33 g Rohprodukt zurück.

Es löst sich nur schwer in CCl₄, Benzol und Äther, dagegen sehr gut in Aceton.

Die Destillation am Hochvakuum (0,2 mm) lieferte die folgenden Fraktionen:

I.	88-98°	1,8	g
II.	99-105°	3,3	g
III.	106-175°	2,3	g
IV.	176-190°	0,7	g
Kolbenrückstand		14	g Harz

Aufarbeitung der flüssigen Stoffgemische

Hierbei fanden insgesamt 11 g bereits einmal destillierter Oxydationsprodukte der Indens Verwendung.

Die einzelnen Fraktionen wurden zunächst, jede für sich, mit Chloroform angerieben.

Die am tiefsten siedenden lieferten so

Phthalsäureanhydrid

Nach Umkristallisation aus Äthanol erhält man farblose Nadeln, die den Literaturschmelzpunkt von 129° zeigen.

Mischschmelzpunkt ebenfalls 129°

Analyse:

3,441 mg Substanz	8,192 mg CO ₂	0,809 mg H ₂ O
C ₈ H ₄ O ₃ (148,11)	Ber. C : 64,87 %	H : 2,72 %
	Gef. C : 64,97 %	H : 2.63 %

Die höher siedenden Anteile ergaben

Homophthalsäure

Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Aceton/Petroläther 177°
Literaturschmelzpunkt 178°

Mischschmelzpunkt ebenfalls 177°

Analyse:

3,606 mg Substanz	8,043 mg CO ₂	1,452 mg H ₂ O
C ₉ H ₈ O ₄ (180,15)	Ber. C : 60,60 %	H : 4,48 %
	Gef. C : 60,87 %	H : 4,51 %

Das aus den höchstsiedenden Fraktionen auskristallisierte 2,3-Benzfluoren ist in Chloroform löslich und ging daher in das Filtrat.

Die vereinigten gelösten Anteile wurden nach der Entfernung des Chloroforms am Hochvakuum (0,2 mm) destilliert:

I. 77- <u>91-92</u> -99°	4,1 g gelbes Öl
II. 99-112°	2,2 g gelbes Öl
III. 113-150°	3,5 g dunkelgelbes Öl
IV. Kühlrohr	Kristalle (Benzfluoren)
Rückstand	0,5 g zähes Harz

2-Indanon

Bei der erneuten Hochvakuumdestillation von Fraktion I ging die Hauptmenge konstant bei 91,5°/0,2 mm über. Sie war flüssig und ließ sich durch Anreiben mit Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation bringen. Daher wurde die Substanz als Cyclohexanlösung auf eine Säule von basischem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.St.I) gebracht und mit Benzol eluiert. Das Benzol wurde in Fraktionen aufgefangen und eingedunstet. Die Hauptfraktion kristallisierte über Nacht.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach Umkristallisation aus Cyclohexan, verd. Äthanol und nochmals Cyclohexan bei 57°.

Ier Literaturschmelzpunkt beträgt 58-59° 26)

Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach Umkristallisation aus Äthanol bei 196°.

Der Literaturschmelzpunkt des DNP liegt bei 196-197° 25)

Analyse des 2-Indanons:

3,839 mg Substanz	11,463 mg CO ₂	2,159 mg H ₂ O
C ₉ H ₈ O (132,15)	Ber. C : 81,79 %	H : 6,10 %
	Gef. C : 81,48 %	H : 6,29 %

Phthalsäure

Fraktion II zeigte nach 3 Wochen Kristallbildung. Die Kristallisation ließ sich durch Reiben mit dem Glasstab vermehren. Das ganze blieb noch 3 Tage stehen und wurde dann abgesaugt und mit Chloroform mehrmals gewaschen.

Das so erhaltene Kristallpulver hatte nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther einen Schmelzpunkt von 206° , was dem Literaturschmelzpunkt der Phthalsäure entspricht.

Die wäßrige Lösung reagiert deutlich sauer.

Analyse:

3,759 mg Substanz	7,972 mg CO_2	1,311 mg H_2O
$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (166,13)	Ber. C : 57,83 %	H : 3,64 %
	Gef. C : 57,88 %	H : 3,90 %

2-Acetoxy-1-indanon

Bei einer nochmaligen Destillation von Fraktion III am Hochvakuum (1 mm) ging die Hauptmenge bei $140-143^{\circ}$ über.

Die farblose ölige Flüssigkeit ließ sich weder durch Anreiben mit Lösungsmitteln noch durch Säulenchromatographie zur Kristallisation bringen.

Sie gibt die von Griegee und Klonk²⁷⁾ beschriebene Farbreaktion des 2,3-Indendiols und seiner Acetylverbindungen. Man versetzt hierzu die Lösung des Ketons in wenig Methanol mit einer 0,3-normalen methanolischen Bariumhydroxyd-Lösung. Es fällt ein tiefblauer, unbeständiger Niederschlag aus.

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage	5,05 mg	ΔT	$20,0^{\circ}$
Campher	54,65 mg	MG	gef. : 185 ± 9 ber. : 190

Schmelzpunkt des p-Nitrophenylhydrazons: 150°

Literaturschmelzpunkt 150°

Schmelzpunkt des Dinitrophenylhydrazons: 228°

Analyse des DNP:

4,105 mg Substanz 8,310 mg CO_2 1,485 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (310,31) Ber. C : 55,13 % H : 3,81 %

Gef. C : 55,24 % H : 4,05 %

2,241 mg Substanz 0,304 ml N_2 736 mm/ 21°

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (370,31) Ber. N : 15,13 %

Gef. N : 15,28 %

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- =====
- 1) G. Rohde, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band VI (1901)
 - 2) S.J. Cristol u. K.R.Eilar, Am.Soc. 72, 4353 (1950)
 - 3) Nature 184, 326 (1959)
 - 4) W.H.Hartford u. M. Darrin, Chem.Reviews 58, 1 (1958)
 - 5) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl. Bd.VII, Teil 1, S. 144 (1954)
 - 6) R.V.Oppenauer u. H.Oberrauch, Ann.Asoc.Quim.Argentina 37, 246 (1949)
 - 7) H.L.Krauss, Ang.Chem. 70, 502 (1958)
 - 8) M.Schmeisser, Ang.Chem. 67, 493 (1955)
 - 9) H.L.Krauss, Ang.Chem. 71, 382 (1959)
 - 10) A.C.Cope et.al., Am.Soc. 74, 5884 (1952)
 - 11) L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S.94, (Darmstadt 1955)
 - 12) H.Wienhaus, Ber. 47, 322 (1914)
 - 13) V.v.Richter, Ber. 19, 1060 (1886)
 - 14) W.v.Miller u. G. Rohde, Ber. 23, 1070 (1890)
 - 15) G.G.Henderson u. T.Gray, J.Chem.Soc. 85, 1041 (1904)
 - 16) A.Etard, Ann.chim.phys. (5) 22, 218 (1881)
 - 17) G.G.Henderson u. D.Chisholm, J.Chem.Soc. 125, 107 (1924)
 - 18) J.Bredt u. W.Jagelki, Ann. 310, 112 (1900)
 - 19) J.Sword, Chem.News 133, 1 (1926)
 - 20) C.K.Ingold, Chem.Reviews 15, 225 (1934)
 - 21) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie S. 694 ff (Weinheim 1959)
 - 22) R.Criegee, Ang.Chem. 70, 173 (1958)
 - 23) S.Swarts, Bl. (3) 13, 992 (1895)
 - 24) F.Weygand, Ang.Chem. 65, 530 (1953)
 - 25) T.Geissmann, Am.Soc. 73, 1993 (1951)
 - 26) H.Hock u. F.Depke, Ber. 84, 122 (1951)
 - 27) R.Criegee u. K.Klonk, Ann. 564, 1 (1949)

Lebenslauf

Am 8. Februar 1933 wurde ich, Walter F ö t t i n g e r, als Sohn des Obersteuerinspektors Christian Föttinger und seiner Ehefrau Luise, geb. Feldner, zu Hilpoltstein in Mittelfranken geboren.

Im Jahre 1935 wurde mein Vater nach Coburg versetzt. Hier trat ich 1939 in die Volksschule ein. Von 1943 bis 1945 besuchte ich die Hauptschule Coburg und trat dann in die Oberrealschule Coburg über. An dieser Anstalt legte ich im Juni 1952 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen mit dem Studium der Chemie.

Im Sommersemester 1955 unterzog ich mich hier der Diplom-Vorprüfung und im Sommersemester 1957 der Diplom-Hauptprüfung für Chemiker. Im Juni 1958 erhielt ich das Diplom und arbeitete dann bis März 1960 an der Anfertigung der vorliegenden Dissertation.

